

T. VDC-7

UNIVERSIDADE DA CORUÑA

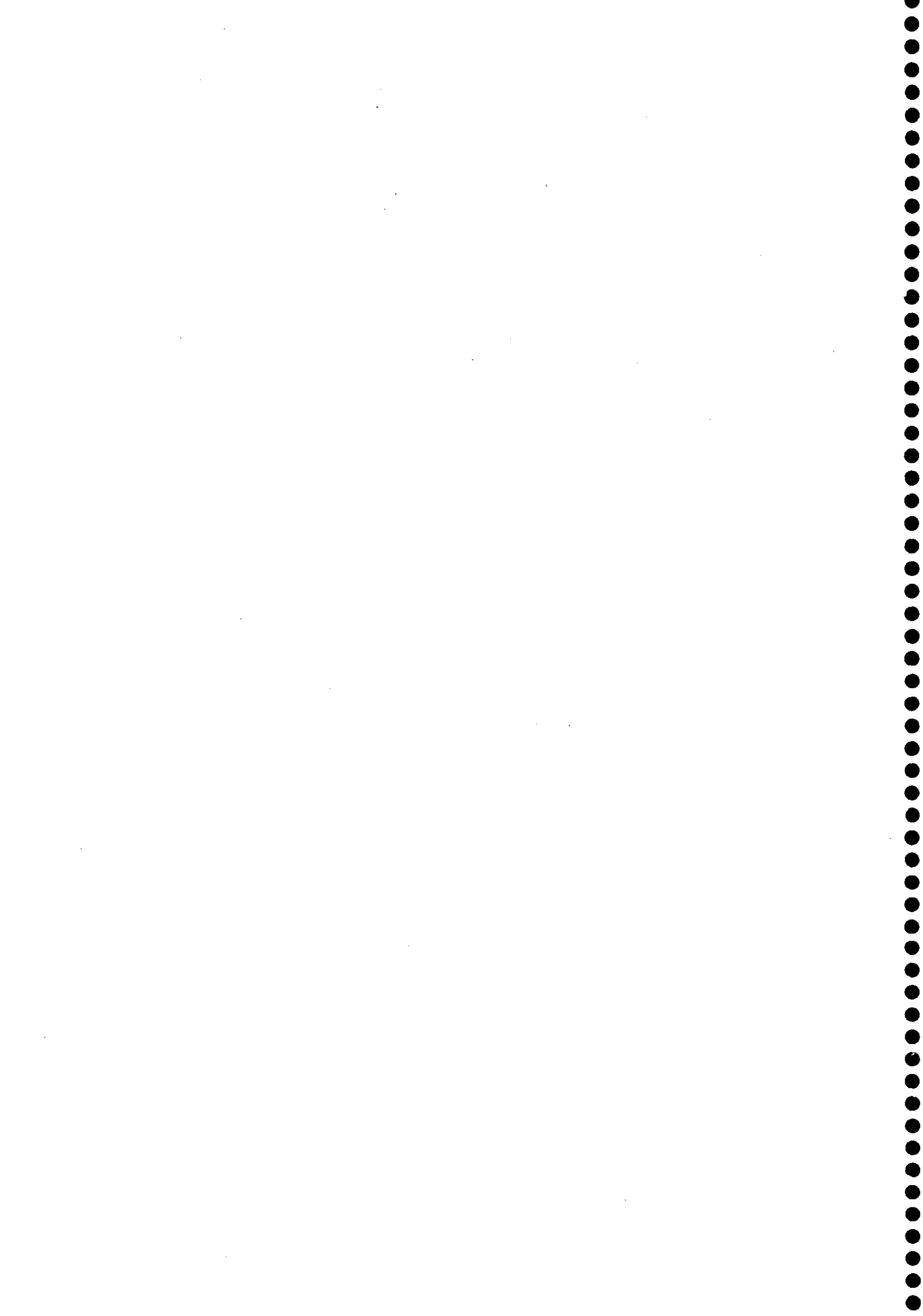
FACULTADE DE CIENCIAS



DEPARTAMENTO DE
QUIMICA ANALITICA

***IMPLEMENTACION DE UN SISTEMA DE ASEGURAMIENTO DE
CALIDAD EN UN LABORATORIO INDUSTRIAL.
APLICACIONES QUIMIOMETRICAS.***

Memoria presentada por
José Manuel Andrade Garda
para optar al grado de Doctor en Química
Octubre, 1995





UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

Campus da Zapateira, s/n
15071 A Coruña
España-Spain
Telf.: 10.00.00
Ext. 2050
Fax: 10.41.29

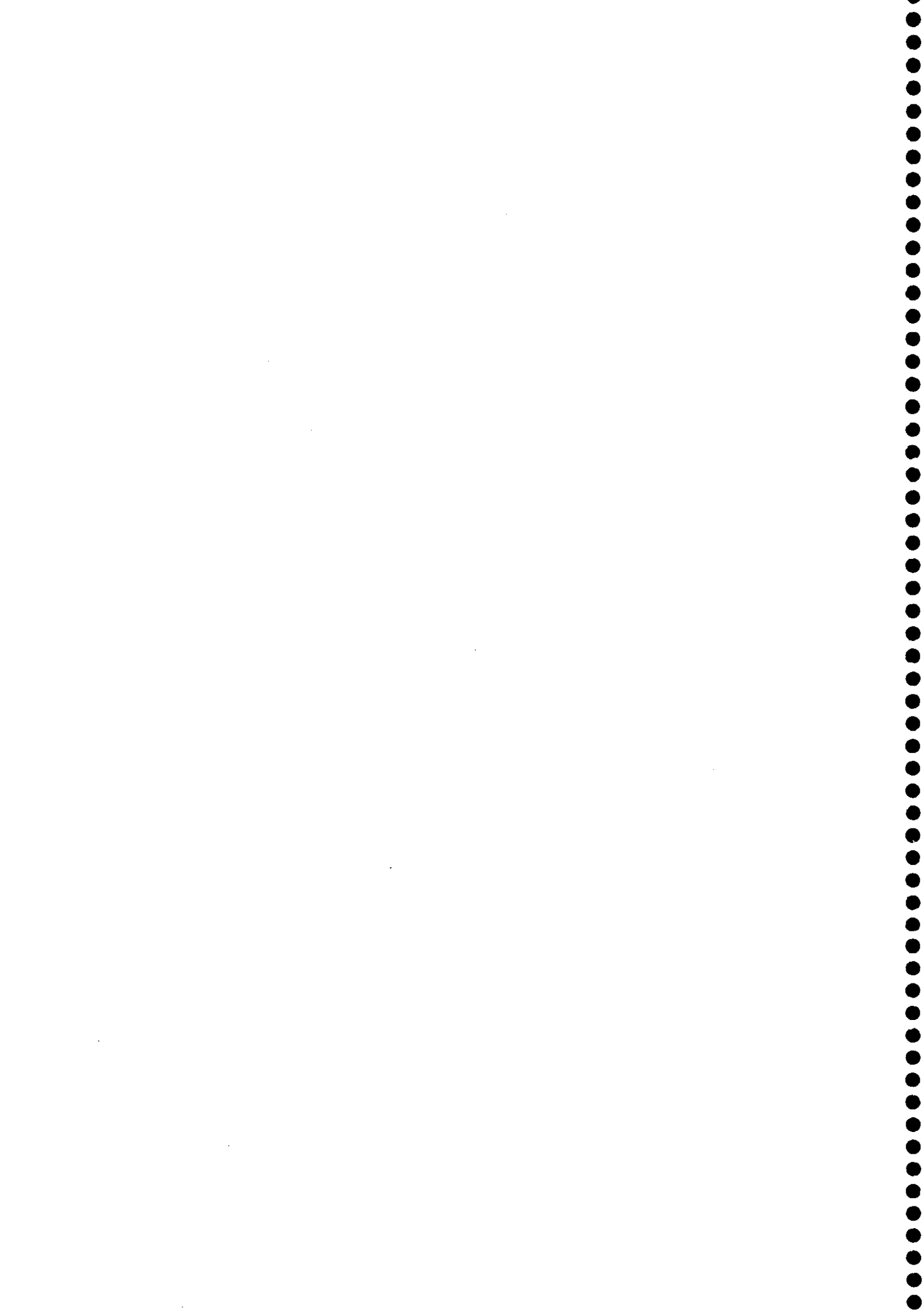
D. DARIO PRADA RODRIGUEZ, Catedrático y Director del Departamento de Química Analítica de la Universidad de A Coruña,

AUTORIZA a *D. José Manuel Andrade Garda* a presentar el trabajo titulado "*Implementación de un Sistema de Aseguramiento de Calidad en un laboratorio Industrial. Aplicaciones Quimiométricas*" para optar al Grado de Doctor en Química.

A Coruña, Octubre de 1995



Fdo. *Darío Prada Rodríguez*





UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

Campus da Zapateira, s/n
15071 A Coruña
España-Spain
Telf.: 10.00.00
Ext. 2050
Fax: 10.41.29

D. DARIO PRADA RODRIGUEZ, Catedrático y
Dña. SOLEDAD MUNIATEGUI LORENZO, Profesora Titular, del
Departamento de Química Analítica de la Universidad de A Coruña,

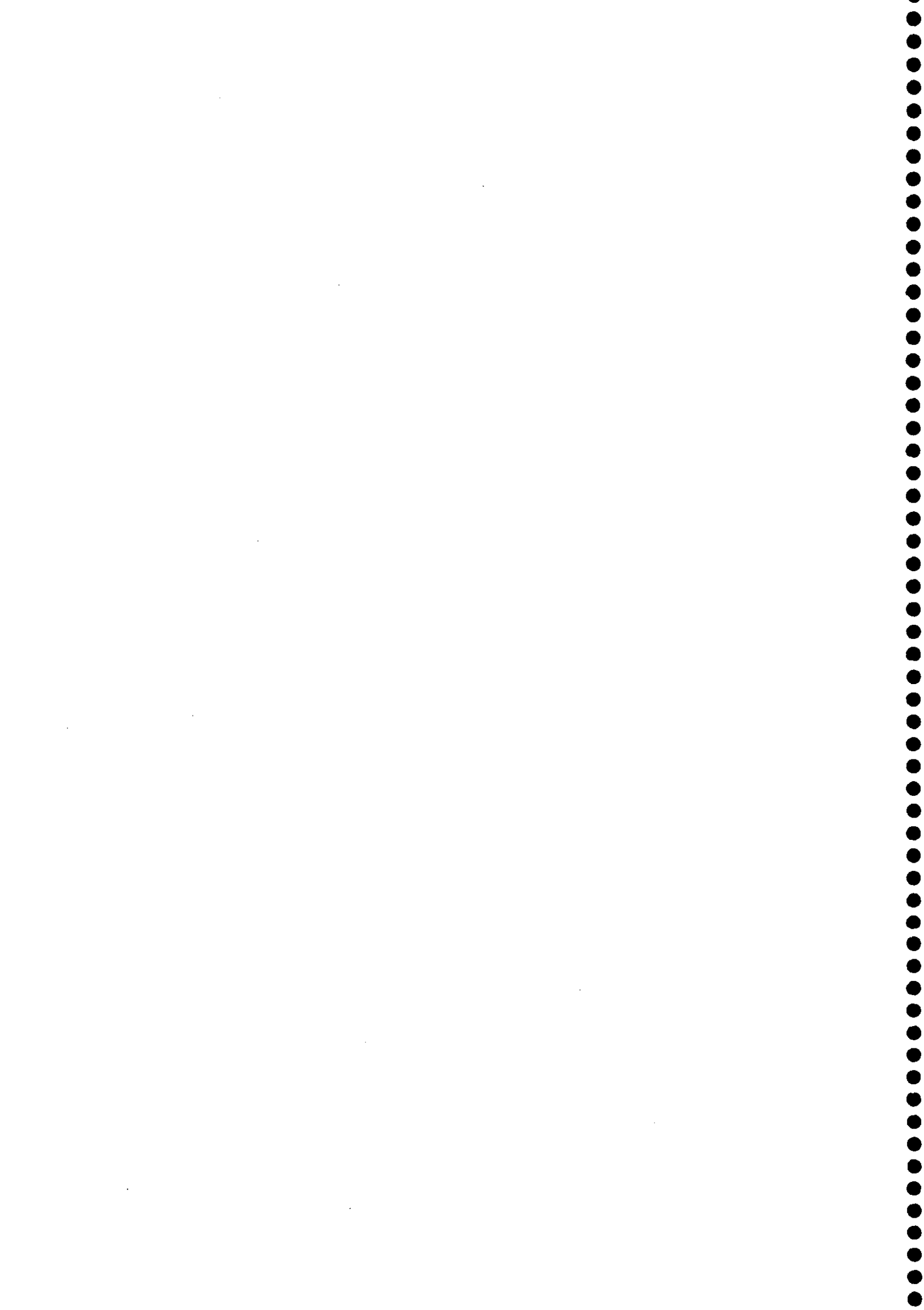
CERTIFICAN

Que la presente Memoria titulada *"Implementación de un Sistema de Aseguramiento de Calidad en un laboratorio Industrial. Aplicaciones Quimiométricas"*, se ha realizado bajo su dirección en los laboratorios del Complejo Industrial de Repsol Petróleo S.A. en A Coruña y de Química Analítica de la Universidad de A Coruña.

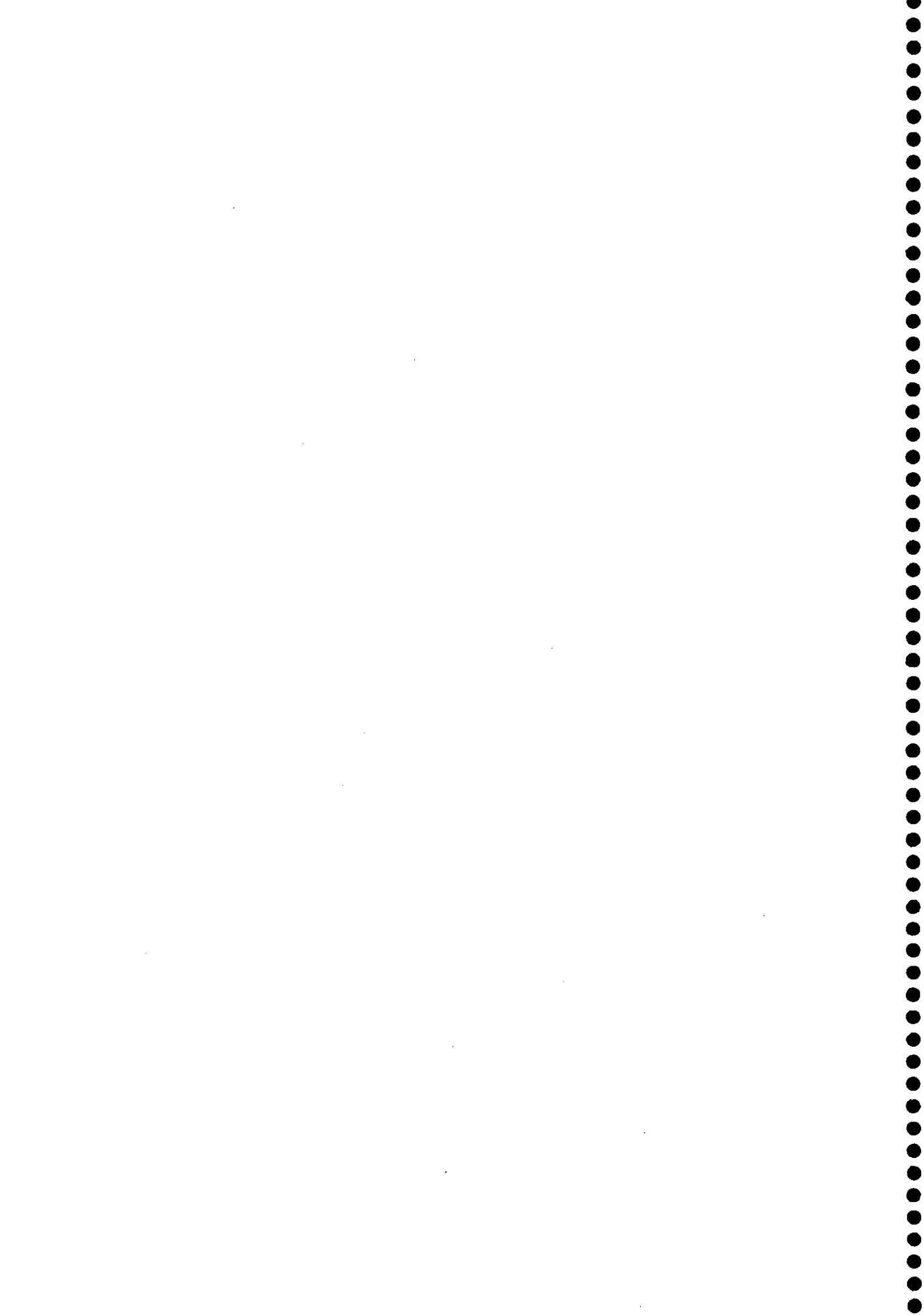
Y para que así conste a los efectos oportunos, firman la presente en A Coruña, Octubre de mil novecientos noventa y cinco.

Fdo. *Darío Prada Rodríguez*

Fdo. *Soledad Muniategui Lorenzo*

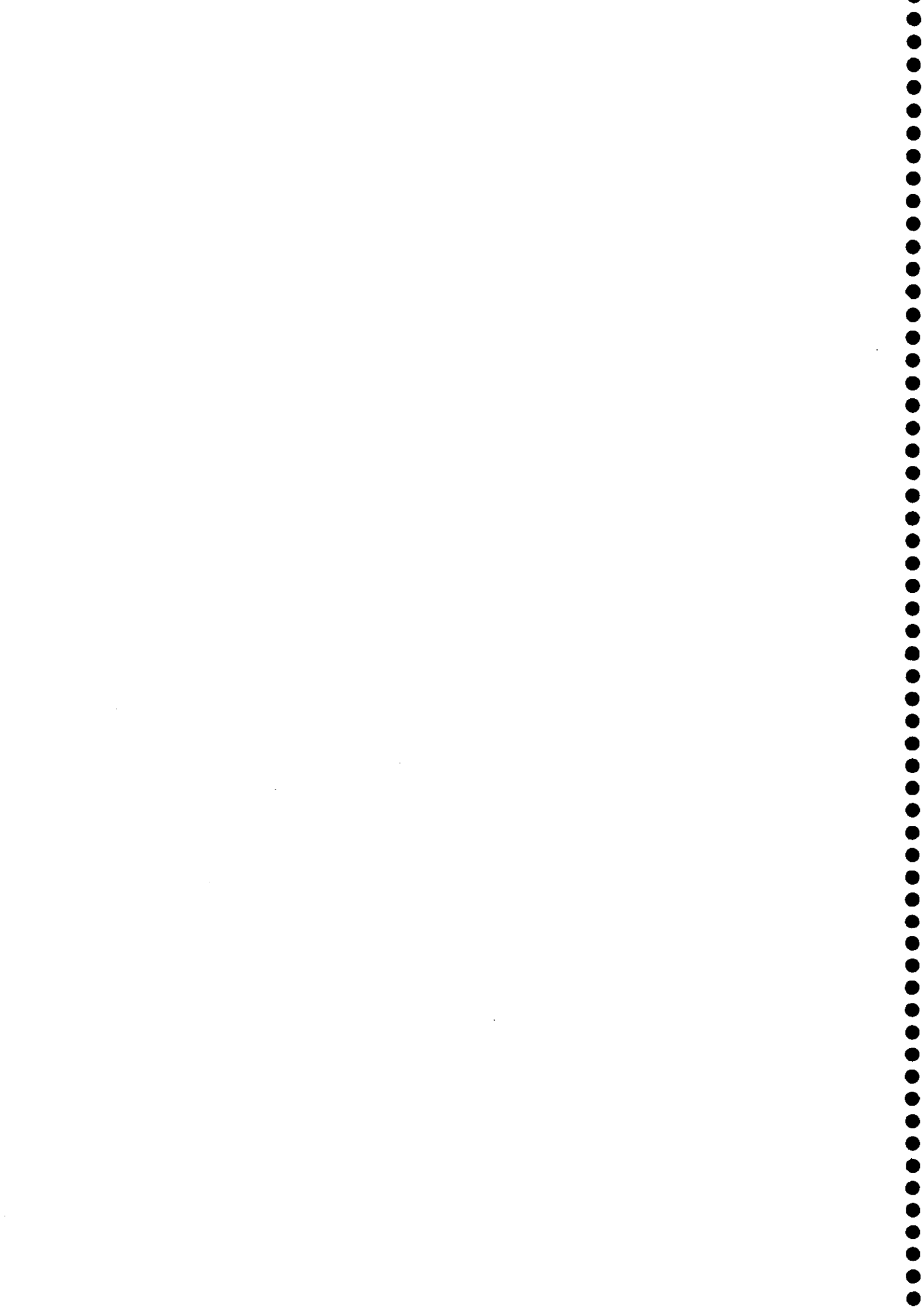


*Aos meus pais e
irmán, pola súa
paciencia.*

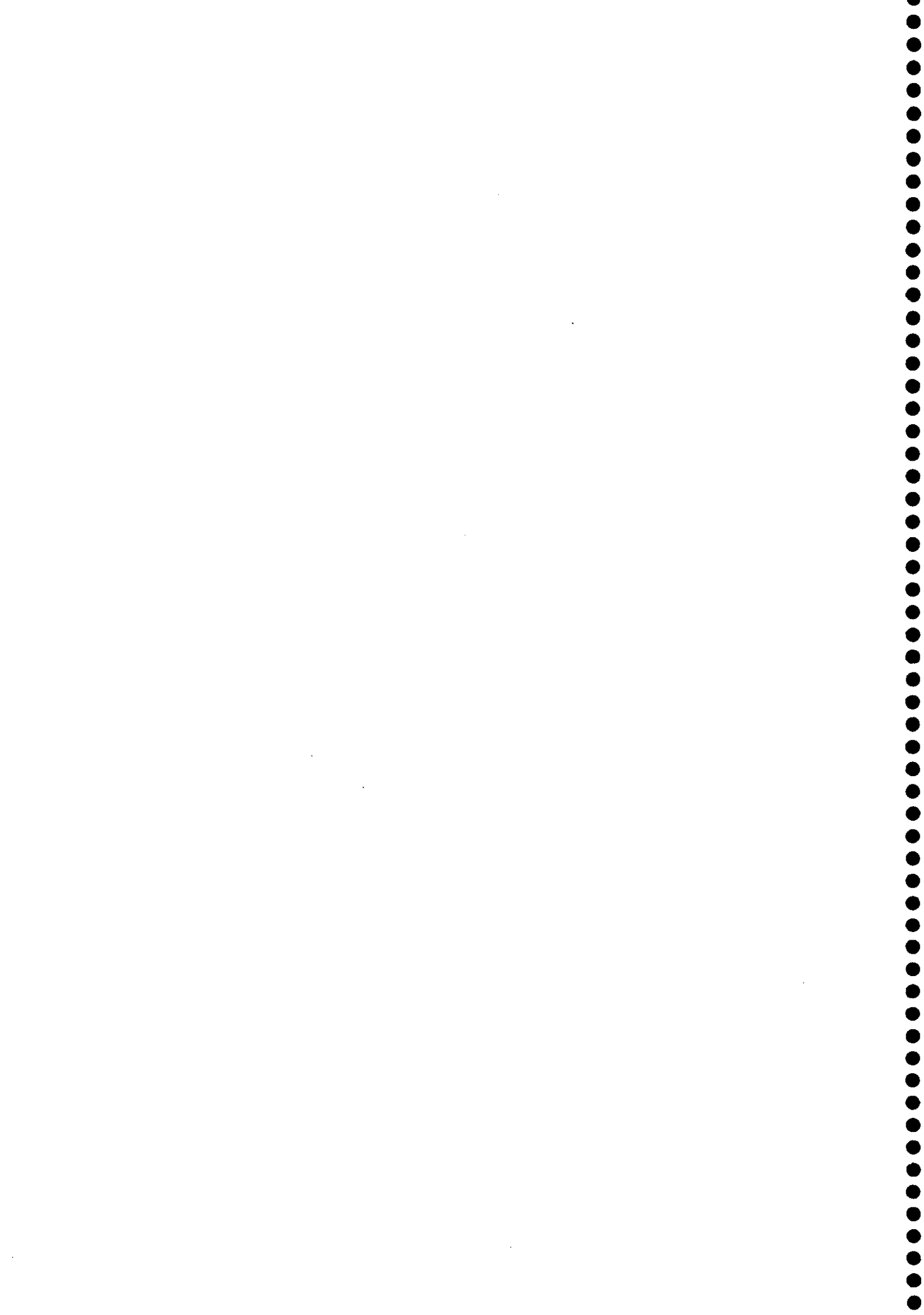


«... de lo que realmente estamos hablando, por supuesto, es de cambio. Hemos descubierto que las viejas maneras de hacer negocios son un lujo que no podemos permitirnos por más tiempo. El futuro pertenece, como siempre, a las especies más capaces de adaptarse a las condiciones cambiantes y responder a las demandas de un medioambiente hostil ...»

Robert D. Kennedy
Ejecutivo en Jefe de Union Carbide Corp.



AGRADECIMIENTOS



Una Tesis Doctoral pasa por muchos momentos difíciles. Afortunadamente, en la oscuridad de cada mal trago he encontrado personas que me han ayudado (a veces, casi obligado) a seguir. Muchos permanecerán anónimos, pero ellos saben que están en estas líneas y en mi mente. Sin ellos este barco nunca habría alcanzado bahía.

Por ello, este capítulo es tan importante como cualquiera de los que siguen. A todos, mi sincero reconocimiento.

En primer lugar, agradecer al **Complejo Industrial de Repsol Petróleo S.A.** en A Coruña su inestimable ayuda y buena acogida del proyecto de Tesis Doctoral. Muy especialmente, a todos los miembros del Laboratorio Analítico, quienes han tenido que padecerme y con los que he compartido muchas horas, luchas contra aparatos y discusiones. Ellos son conscientes de que me han enseñado casi todo lo que he aprendido en el campo petroquímico. El "casi" (aunque muy grande) es "culpa" de los miembros del Departamento de Formación y Recursos Humanos.

Al Ministerio de Educación y Ciencia, por la concesión de la Beca FPI *"Ayudas al intercambio de personal investigador entre industrias y centros públicos de investigación"* Ref: IN90-D32753129, durante el período de Marzo del 1991 Diciembre de 1993.

A mis directores, Darío y Soledad, por honrarme con su amistad.

A los dueños de "Queta" (y, sobre todo, al "jefe"), porque una ciudad grande, con ellos se convierte en una gran ciudad.

Parte de los trabajos presentados en la Memoria no podrían haber sido realizados con un mínimo de calidad sin la vital ayuda de:

- **Prof. Wojtek Krzanowski**, Dept. of Mathematical Statistics and Operational Research, Exeter University; por su fundamental colaboración y paciencia.

- **Prof. Mikael Kubista y Jan Nygren**, Grupo de Biofísica del Lundberg Laboratory, Chalmers University, Göteborg; por introducirme en MATLAB y por hacer de Göteborg y Suecia un lugar inolvidable.
- **Prof. R.D. McDowall (Bob)**, Dept. de Química, Universidad de Surrey, Director de McDowall Consulting; porque entre viaje y viaje hemos sido capaces de tratar un tema tan complejo como el de la automatización y el Management y Recursos Humanos. Pero sobre todo, por confiar en mí.
- **Profs. Bruce R. Kowalski y David Veltkamp**, Center for Process Analytical Chemistry, Seattle, Washington; por la cesión de sus algoritmos para PLS.

Por último, nadie sería persona si no estuviese rodeado por buena gente. Mi agradecido saludo a todos y cada uno de los miembros del Departamento de Química Analítica de la Universidad de A Coruña. También a los adoptivos de Barcelona (Grupo de Quimiometría del IQS) y a los "valencianos" (Boro y Miguel).

ACKNOWLEDGEMENTS

Every Doctoral Thesis (Ph.D.) has quite difficult times. Fortunately, in the darkness of each of them I have found several people that have helped me (sometimes, pushed me) pretty much. Some people will remain anonymous but they do know they are present in these lines and in my mind. Without each of them, this ship would never have reached good harbour.

This is why this Chapter is as important as any of the next ones.

Firstly, I want to acknowledge the **Industrial Area of Repsol Petroleum** in A Coruña by its invaluable and marvellous Ph.D. Project acceptance. Especially, to each member of the Analytical Laboratory. We have worked so close during many hours (even fought against some equipments). They all have taught me almost everything I know about petrochemical topics. The resting ones (although a lot of them) have been learned from the Human Resources Department.

Secondly, my thanks to the **Spanish Ministry of Science and Education** by a grant supporting these works, ref. number IN90-D32753129, from March, 1990 to December, 1993.

To my Professors, **Darío and Soledad**, for honoring me with their friendship.

To "Queta's" masters (mainly to the "boss") since they are the most pleasant hosts.

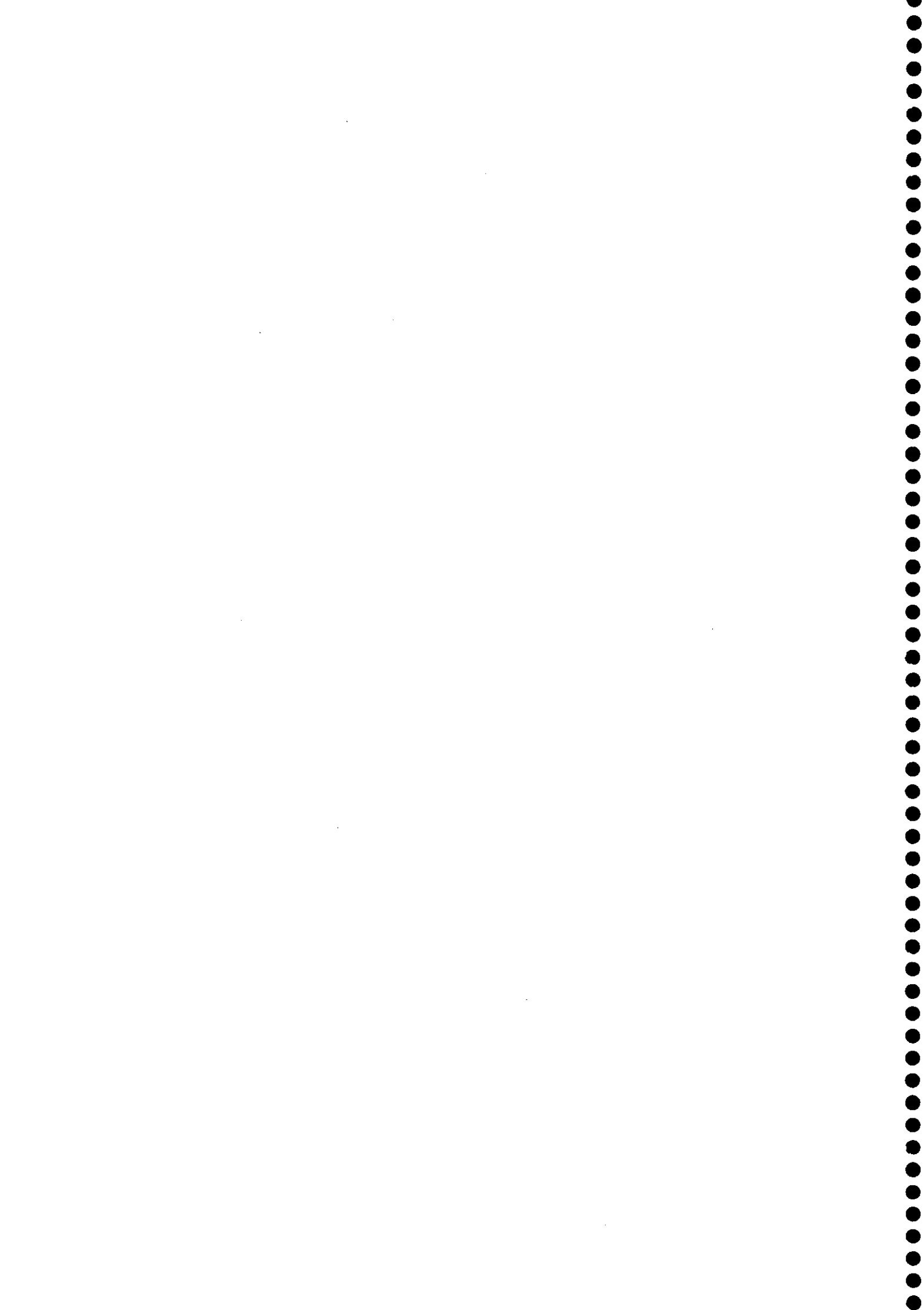
Several Chapters of this Ph.D. would never have reached a minimum of quality without the essential helpness of:

- **Prof. Wojtek Krzanowski**, Dept. of Mathematical Statistics and Operational Research, Exeter University; by its vital cooperation and patience.

- **Prof. Mikael Kubista and Jan Nygren**, Biophysics Group, Lundberg Laboratory, Chalmers University, Göteborg; for introducing me in MATLAB and because their kindness made Göteborg and Sweden unforgettable.
- **Prof. R.D. McDowall (Bob)**, Dept. of Chemistry, University of Surrey and Principal of McDowall Consulting. From trip to trip we have been able to study such a complex topic as Automation and Management and Human Resources. Many thanks for trusting me.
- **Profs. Bruce R. Kowalski and David Veltkamp**, Center for Process Analytical Chemistry, Seattle, Washington; for letting me their algorithms on PLS.

Nobody would be a person without good people surrounding him (her). I want to give my best wishes to each member of the Analytical Chemistry Department, University of A Coruña. Also to the members of the Chemometrics Group (IQS, Barcelona) and "the Valencians" (Boro and Miguel).

INDICE



INDICE

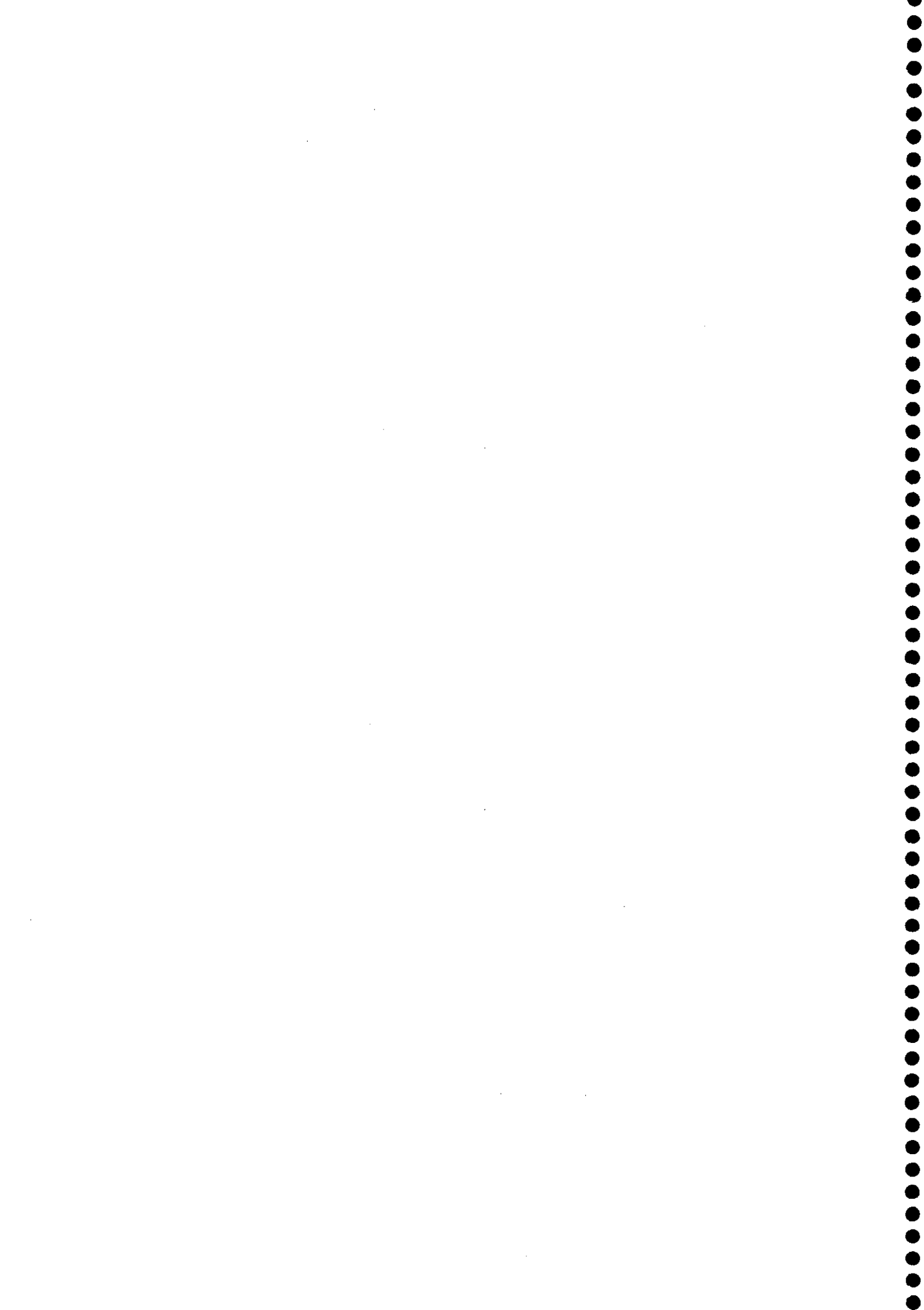
AGRADECIMIENTOS	XI
INDICE	XVII
0.- PREFACIO	XXIII
1.- OBJETIVOS Y ESTRUCTURA. SISTEMATICA EXPERIMENTAL	XXXI
I.- CONCEPTO DE CALIDAD Y CONTROL DE CALIDAD	1
1.- CALIDAD. DEFINICIONES Y TIPOS	3
2.- INDAGANDO EN LA HISTORIA DEL CONCEPTO DE CALIDAD	14
3.- CONTROL DE CALIDAD. EVOLUCION HISTORICA	15
4.- COSTE DE LA CALIDAD. ASPECTOS ECONOMICOS DEL CONTROL DE CALIDAD	28
5.- CALIDAD Y PRODUCTIVIDAD	39
6.- SITUACION DE LA CALIDAD INDUSTRIAL EN ESPAÑA	41
7.- SITUACION DE LA CALIDAD INDUSTRIAL EN GALICIA	53
8.- CONCLUSIONES	56
9.- BIBLIOGRAFIA	57
II.- IMPLEMENTACION DE LAS GARANTIAS DE CALIDAD EN EL LABORATORIO ANALITICO	63
1.- JUSTIFICACION DEL SISTEMA DE ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD EN EL LABORATORIO	65
2.- MARCO NORMATIVO PARA UN SISTEMA DE CALIDAD	68
3.- DOCUMENTACION MAESTRA DE UN SISTEMA DE CALIDAD: GARANTIA DE CALIDAD	82
4.- RELACIONES ENTRE EL LABORATORIO, MAC Y MAPRO	85
5.- CONCLUSIONES	113
6.- BIBLIOGRAFIA	114
III.- GESTION Y RECURSOS HUMANOS EN LOS SISTEMAS DE CALIDAD	117
1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	119
2.- SISTEMAS DE DIRECCION Y LIDERAZGO	122
3.- MOTIVACION Y FORMACION DEL PERSONAL	135
4.- SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO	147
5.- DISEÑO DEL LABORATORIO	153
6.- CONCLUSIONES	160
7.- BIBLIOGRAFIA	161

IV.- ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD ANTE LA TECNOLOGIA DE LA INFORMATIZACION APLICADA AL LABORATORIO ANALITICO	167
1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	169
2.- SISTEMAS DE GESTION DE LA INFORMACION DEL LABORATORIO	174
3.- ARQUITECTURA DE UN LIMS	189
4.- VALIDACION DE LOS LIMS	197
5.- ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD ANTE LAS NUEVAS TENDENCIAS	215
6.- CONCLUSIONES	226
7.- BIBLIOGRAFIA	227
V.- EVALUACION ESTRUCTURADA DE UN PROYECTO DE AUTOMATIZACION. ¿METODOS MANUALES O AUTOMATICOS PARA LA DETERMINACION DE LA DENSIDAD EN DESTILADOS PESADOS DEL PETROLEO?	235
1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	237
2.- METODO CLASICO DE MEDIDA	238
3.- PROCEDIMIENTO SEMIAUTOMATICO CONSIDERADO	239
4.- ESTUDIOS QUIMIOMETRICOS	242
5.- BALANCES ECONOMICOS	256
6.- CONCLUSIONES	259
7.- BIBLIOGRAFIA	260
VI.- DISEÑOS FACTORIALES DE PLACKETT-BURMAN APLICADOS AL ASEGURAMIENTO DE CALIDAD	263
1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	265
2.- DISEÑOS EXPERIMENTALES	267
3.- PARTE EXPERIMENTAL	270
4.- RESULTADOS Y DISCUSION	273
5.- CORRELACION METODO MANUAL vs AUTOMATICO	276
6.- CONCLUSIONES	278
7.- BIBLIOGRAFIA	279
VII.- EVALUACION DEL LABORATORIO INDUSTRIAL EN AUSENCIA DE MATERIALES DE REFERENCIA. DETERMINACION DEL PUNTO DE CRISTALIZACION EN QUEROSENO	281
1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	283
2.- TECNICAS DE EVALUACION DE DATOS	287
3.- MUESTRAS Y LABORATORIOS	288
4.- CALCULOS	288
5.- CONCLUSIONES	298
6.- BIBLIOGRAFIA	299

VIII.- ANALISIS MULTIVARIANTE DE DATOS: ROTACIONES DE PROCRUSTES	301
1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	303
2.- ROTACIONES DE PROCUSTES	306
3.- NECESIDADES DE DIAGNOSTICOS ASOCIADOS A LAS ROTACIONES DE PROCUSTES	312
4.- ROTACIONES DE PROCUSTES PARA COMPARAR SUBESPACIOS DE LAS VARIABLES	316
5.- APLICACIONES PREVIAS DE LAS ROTACIONES DE PROCUSTES	318
6.- BIBLIOGRAFIA	320
IX.- ANALISIS MULTIVARIANTE DE DATOS: CALIBRACION MULTIVARIANTE	323
1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	325
2.- VARIABLES PREDICTORAS Y VARIABLES A PREDECIR	327
3.- METODOS DE CALIBRACION MULTIVARIANTE	328
4.- CONSIDERACIONES RESPECTO A ERRORES	343
5.- OTROS METODOS DE REGRESION	347
6.- BIBLIOGRAFIA	349
X.- PREDICCION DE PROPIEDADES ANTIDETONANTES DE NAFTAS DE AUTOMOCION SIN ADITIVAR MEDIANTE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL Y PLS (FT-MIR-PLS)	353
1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y REVISION DE SOLUCIONES	355
2.- SISTEMA EXPERIMENTAL EMPLEADO EN ESTA MEMORIA	366
3.- CONSIDERACIONES PREVIAS RESPECTO A ERRORES	373
4.- ESTUDIO PRELIMINAR: NAFTAS DE FCC Y PLATFORMADAS	377
5.- MODELIZACION DE NAFTAS DE TIPO FCC	384
6.- MODELIZACION DE NAFTAS DE TIPO PLATFORMADO	403
7.- CONCLUSIONES	440
8.- BIBLIOGRAFIA	443
XI.- CONTROL DE CALIDAD MULTIVARIANTE EN QUEROSENO	447
A.- SELECCION DE VARIABLES ANALITICAS EN EL CONTROL DE CALIDAD DEL QUEROSENO	
A.1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA. VARIABLES Y MUESTRAS	449
A.2.- DATOS HISTORICOS (1985-1990). DETECCION DE ANOMALOS	453
A.3.- ANALISIS DE DATOS HISTORICOS (1985-1990)	454
A.4.- ANALISIS DE DATOS DE VALIDACION (1991-1995)	468

B.- PREDICCIÓN DE PROPIEDADES DEL QUEROSENO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL Y CALIBRACION MULTIVARIANTE	
B.1.- SISTEMÁTICA EXPERIMENTAL EMPLEADA	476
B.2.- TOMA DE MUESTRA	477
B.3.- ESPECTROS Y DIGITALIZACIÓN	477
B.4.- PREDICCIÓNES MEDIANTE MLR	479
B.5.- PREDICCIÓNES MEDIANTE PCR	482
B.6.- PREDICCIÓNES MEDIANTE PLS	484
 C.- CONCLUSIONES	 489
 D.- BIBLIOGRAFÍA	 491
 XII.- CONCLUSIONES GENERALES	 495
 XIII.- CURRÍCULUM VITAE RELACIONADO	 499

0.- *PREFACIO*



PREFACIO

En líneas generales, hay dos grandes alternativas a la hora de escoger un tema para la realización de una Tesis Doctoral: estudios encuadrados como "teóricos" ó estudios "más aplicados". Ahora bien, ¿qué significa "aplicado" en la actual situación socioeconómica española? ¿qué es necesario en nuestra Sociedad? ¿cómo conjugar inquietudes personales, académicas y el mundo empresarial ? En suma, ¿cómo conjugar Ciencia y Sociedad?

Con ser bastante bajo el gasto nacional español en I+D -sólo el 0.85% del producto interior bruto (PIB)- debe reconocerse que buena parte de él es transferido a las empresas en forma de subvenciones e incentivos; si bien, no se está alcanzando la respuesta esperada. El gasto comunitario CE, es del orden del 2% del PIB pero la gran diferencia es que las empresas privadas sí responden a los incentivos y ayudas del sistema público. En España, incentivos similares no han despertado la inercia pre-existente y deben ser revisados, según ha reconocido el secretario general del Plan Nacional de Investigación y Desarrollo, Enric Banda (EDITORIAL QUIMICA E INDUSTRIA, 1994a).

Traducido ésto a la industria química, representa la constatación de que el esfuerzo en I+D sigue sin ser el necesario para responder a la competencia exterior y nuestras industrias se replantean constantemente su tamaño, van a acuerdos de fusión, productos compartidos a la hora de investigar y participaciones cruzadas con multinacionales. El corolario es que avanzan las cesiones de terreno propio al mercado exterior y la falta de respuestas tecnológicas para progresar. En un mercado globalizado, demorar la apuesta en I+D significa empeorar la posición competitiva ya que las multinacionales tratan de fusionar / absorber empresas para captar la logística de distribución y mercados.

Ahora bien, la filosofía del sistema de ayuda pública a la ciencia y la tecnología merece una revisión ya que si no despierta una dinámica de aprovechamiento y *aplicabilidad*, continuaremos quedándonos en ciencia básica y semillero de conocimientos (EDITORIAL, 1994b). Debe impulsarse la conexión ciencia-realidad, investigación con conocimiento aplicado. Recuérdese aquí la asignatura pendiente (aún) del desencuentro universidad-empresa, ciencia básica-ciencia aplicada. Problema aún más grave cuando se trata de hablar de la Innovación Tecnológica.

Obviamente, ha habido errores por ambas partes y como se ha reconocido en unas conferencias presididas por S.M.D. Juan Carlos I, en la Fundación Ramón Areces, la *«situación industrial actual deriva de un planteamiento de la actividad empresarial más mercantilista que realmente industrial»*. De hecho, la industria española no ligada directamente a compañías multinacionales (especialmente las PYMES -99% del tejido industrial español-) está empleando tecnologías de producción maduras u obsoletas (HIDALGO, 1995) con el enorme riesgo comercial que esto conlleva.

Se tiene así la impresión de que la política industrial ha sido (y es) la asignatura pendiente en nuestro país. El proceso de industrialización en España ha estado desde sus orígenes sometido a la dependencia de las inversiones extranjeras y limitado por las estrecheces del proteccionismo (EDITORIAL QUIMICA E INDUSTRIA, 1994b).

Ahora bien, la Universidad y los fondos públicos no deben olvidar que el fin último de su existencia -incluida la investigación básica- es devolver a la Sociedad, en forma de mejora del nivel de vida, la riqueza que todos hemos puesto a su disposición para indagar en el conocimiento. Esta línea de pensamiento -curiosamente- no es nueva y constituye el lema del escudo de armas de la *Royal Society of Chemistry* (Reino Unido): «*pro scientia et humanitate*».

Una opción, legítima, de acuerdo con las necesidades y posibilidades de una nación es no desear ser los primeros en técnicas básicas o avances científicos. Pero entonces, la solución a la competitividad está en la Innovación Tecnológica, mediante la cual, los descubrimientos o avances científico-técnicos en cualquier campo se adaptan a la problemática especial de cada sector y se crea "un producto nuevo" propio y que responde a unas necesidades específicas de mercado (originando una ventaja competitiva para quién las cubre). Esta opción es intrínsecamente buena para España (como ya lo fue para Japón) pero incluso aquí se observa una gran carencia de esfuerzos.

Recientemente, se han planteado estas mismas preocupaciones en el seno del parlamento de la CE por la parlamentaria europea Godelieve Quisthoudt-Rowohl, vicepresidenta del Comité de la Energía, Investigación y Tecnología (QUISTHOUDT-ROWOHL, 1994). «... *La calidad de la investigación en los métodos de producción industrial es el punto clave del comportamiento económico y la competitividad internacional para cualquier nación. Es la única vía para crear puestos de trabajo seguros ...*». La alarma ha saltado en el sector de la alta tecnología europeo. Una debilidad puesta de manifiesto a mediados de los 80 y que se mostró en una disminución de los resultados en I+D. Todavía no se sabe cuándo cesará esta tendencia negativa.

Es imprescindible el amplio reconocimiento de que el papel de la ciencia (I+D) resulta vital para la salud de las economías del "mundo desarrollado". En opinión de la dirección económica de ICI (Imperial Chemical Industries), hasta un 40% de la producción industrial depende del progreso tecnológico y científico (POWNALL, 1994).

El tratado original de la CEE establecía que la política de investigación debe contribuir al reforzamiento de la competitividad de la industria europea (QUISTHOUDT-ROWOHL, 1994). Su énfasis estaba en la promoción de proyectos de I+D específicamente aplicados cuyos resultados condujesen al desarrollo de productos y procesos con oportunidades reales de mercado. En el Cuarto Programa Marco de Ciencia y Tecnología de la CE se ha intentado dar un nuevo énfasis a este aspecto.

España debe competir, por una parte, con países en vías de desarrollo (como lo fue

él mismo) que venden barato gracias a bajos salarios y, por otro lado, con vecinos que empleando tecnología innovadora van confirmando cotas crecientes de eficiencia en sus actividades empresariales.

La situación parece plantear, pues, un doble dilema (o bien entrar de forma seria e inmediata en I+D útil, o bien tratar de competir con los países en vías de desarrollo). Lo cual es falso, ya que la Sociedad española ha alcanzado unas cotas de vida a las que no va a renunciar. La solución pasa, en consecuencia, por la segunda opción. Esperar a que la coyuntura mejore es una actitud que ignora la realidad.

Como estableció R.D. Kennedy en 1988, Ejecutivo-Jefe de Union Carbide Corporation, «... *hemos descubierto que las viejas maneras de hacer negocio son un lujo que no podemos permitirnos por más tiempo. El futuro pertenece a las especies capaces de adaptarse a las condiciones cambiantes y responder a las demandas ...* » (KENNEDY, 1988). ¿Cuál es ese cambio tan acusado ?

La Calidad y toda la filosofía que encierra. En la Sociedad del llamado "Mundo Desarrollado" se ha producido un clamor por la calidad; de vida, del medio ambiente, en los productos comerciales, etc. Quien no ofrece "Calidad", no vende y, en definitiva, quien dicta qué y cuál es la Calidad es el cliente.

La repercusión que este tema encierra es enorme, no ya en la industria de tipo básico como es la del refino y derivados petrolíferos, sino también en todo el tejido industrial de un país. El funcionamiento diario de la Sociedad es inconcebible sin la presencia instintiva de la calidad de prestaciones y la fiabilidad de los bienes y servicios (de cuyos fallos nos quejamos) pareciendo completamente normal un funcionamiento duradero en buenas condiciones; y esto desde los casos más sencillos a los más complicados. Es lo que Juran (JURAN y GRZYNA, 1993) ha denominado «*vivir detrás de los diques de la calidad*».

En esta línea, un reciente informe del Working Party on Analytical Chemistry (WPAC) (KELLNER, 1994), se destaca la importancia de los temas de Control de Calidad y Aseguramiento de la Calidad para la Química Analítica y la Sociedad en general. De acuerdo con esta consideración y otras relacionadas, se propone el *Eurocurriculum* para la Química Analítica en el cual uno de los cuatro pilares básicos es la Quimiometría y el Control de Calidad. Pero sobre todo, se destaca la necesidad de *resolver problemas*.

¿Cuál es la situación de España y Galicia en este campo ? Ya que éste es un tema abordado en la Memoria, aquí sólo se adelantará que mala. Se está mejorando, ciertamente, pero de forma tan lenta que el camino es aún muy grande y el tiempo exasperantemente pequeño. No en vano, este año se ha iniciado el Segundo Plan Nacional de Calidad (BOE, 1994) que, al igual que en el primero (cuatrienio 1990-1993), en sus preámbulos establece que «... *la política de promoción de la Calidad Industrial*

constituye, junto con la política de innovación tecnológica, uno de los dos vectores fundamentales de actuación de las políticas industriales horizontales instrumentadas por el Ministerio de Industria y Energía ... » (MINER, 1990). También debe mencionarse aquí la creación del Instituto Galego de Promoción Económica (IGAPE). En el artículo 4 de la Ley de Creación, se señala como una función primordial -entre otras- « favorecer la modernización e innovación tecnológica ... » (IGAPE, 1993).

En este marco, llamado «Nuevo Enfoque» o «Enfoque Global», se está avanzando para desarrollar un sistema de normalización y certificación europeo que permita homogeneizar en el ámbito CE tanto las normas de Aseguramiento de Calidad Industrial, como los procedimientos de certificación de conformidad a estas normas. Tema éste que compete muy directamente a los químicos analíticos cuando se trata de demostrar conformidad de productos.

La CE también ha dado una gran relevancia a este tema a través de la creación del Programa de Medidas y Ensayos, y el Programa de Estimulación Tecnológica en favor de las PYMES, englobados en el IV Programa Marco de Ciencia y Tecnología (EUR, 1994a; COMISION EUROPEA, 1994; EUROPEAN COMMISSION, 1994)

Prueba de ello es que en la actualidad la CE mantiene subvenciones directas a ochenta y cuatro proyectos (Convocatoria del 1993) en los cuales el tema central es la mejora del Aseguramiento de la Calidad y/o el Control de la Calidad / Inspección (EUR, 1993).

Para demostrar que la Innovación Tecnológica no es materia únicamente de industrias grandes, la CE ha subvencionado treinta y un proyectos relacionados con la Calidad y el Control de Calidad a través de los programas que buscan la cooperación entre las pequeñas y medianas empresas ("CRAFT & Feasibility Award") (EUR, 1994b).

BIBLIOGRAFIA

BOE de 30 de Abril de 1994. Orden de 26 de Abril, Ministerio de Industria y Energía

COMISION EUROPEA, (1994), Medidas de Estimulación Tecnológica en favor de las PYMES, Guía Informativa, Comisión Europea.

EDITORIAL, (1994a), Química e Industria, Noviembre, 9-10

EDITORIAL, (1994b), Química e Industria, Abril, 45.

EUR, (1993), Industrial & Materials Technologies, BRITE-EURAM II, Synopses of Current Projects, Commission of the European Communities, Luxembourg (Ref. EUR, 14534)

EUR, (1994a), Industrial Technologies, Measurements and Testing, BRITE-EURAM II, Synopses of Current Projects, Commission of the European Communities, Brussels, (Ref. EUR, 15979).

EUR, (1994b), Industrial & Materials Technologies, BRITE-EURAM II, CRAFT & Feasibility Awards, Commission of the European Communities, Brussels, (Ref. EUR, 15963).

EUROPEAN COMMISSION, (1994), The 4th Framework Programme, General Information, European Commission, Brussels.

HIDALGO, A., (1995), I Curso de Organización y Gestión de la Innovación Tecnológica, A Coruña, 2 Febrero al 23 Junio.

IGAPE, (1993), Servicio de Información del IGAPE (Instituto Galego de Promoción Económica), Consellería de Economía e Facenda, Xunta de Galicia

JURAN, J.M.; GRINA, F.M., (1993), Manual de Control de Calidad. Edit. McGraw Hill.

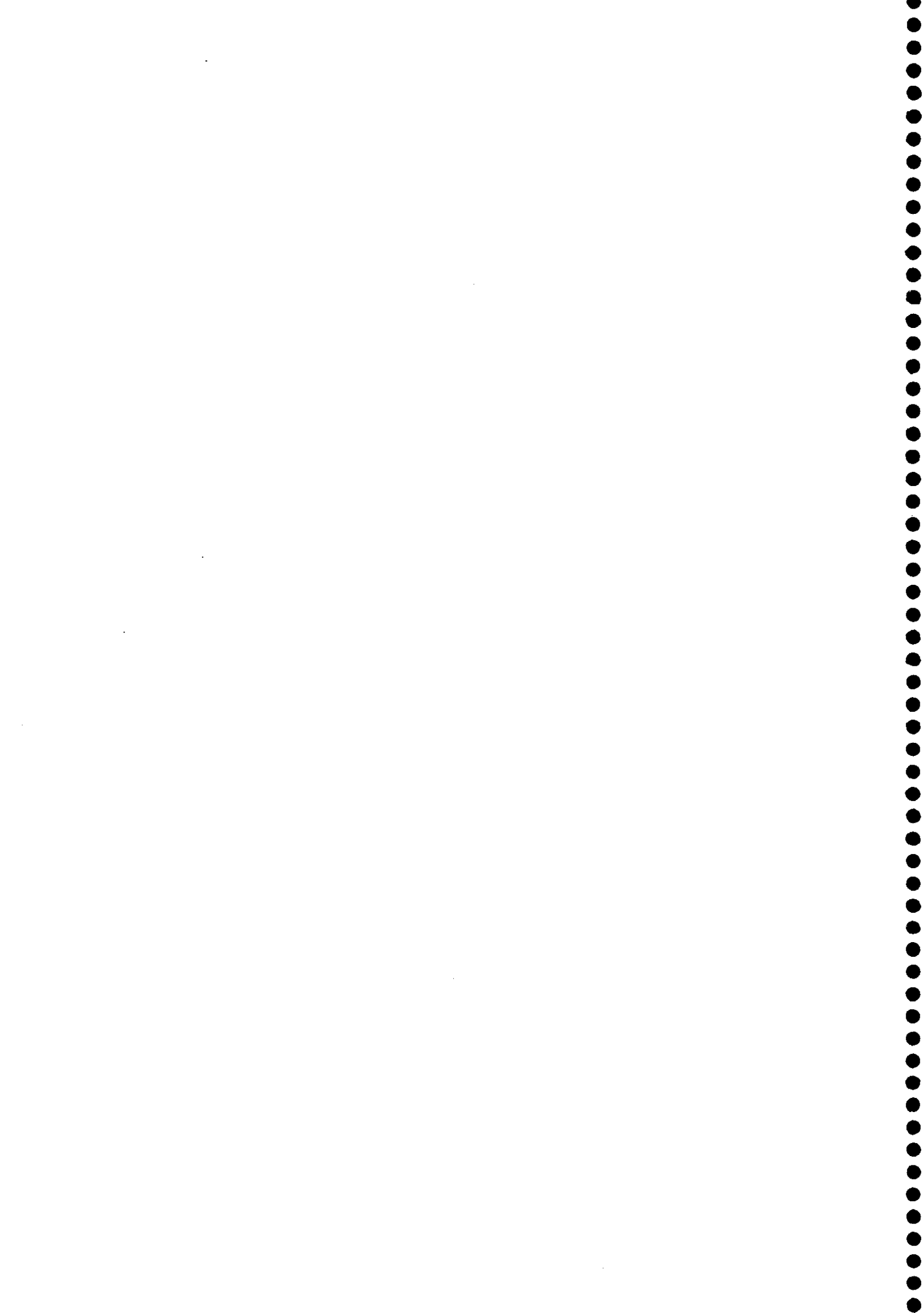
KENNEDY, R.D., (1988), Union Carbide Corp., Partners in Quality, General Information Document.

MINER, (1990), Plan Nacional de Calidad (1990-1993), Ministerio de Industria y Energía. Centro de Publicaciones del Ministerio de Industria y Energía.

POWNALL, M., (1994), Intl. Laboratory News, May, 4.

QUISTHOUDT-ROWOHL, G., (1994), Analysis Europe. December, 19

**1.- OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA MEMORIA.
SISTEMATICA EXPERIMENTAL**



OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA MEMORIA

Conscientes de la problemática antes planteada, el *Departamento de Química Analítica de la Universidad de La Coruña* y el *Complejo Industrial de Repsol Petróleo S.A. de La Coruña* firmaron un Convenio de Colaboración que entró en vigor en Marzo de 1991. Este acuerdo fue ratificado por el Ministerio de Educación y Ciencia, mediante una Beca de Formación de Personal Investigador, Modalidad «Ayudas al Intercambio de Personal Investigador entre Industrias y Centros Públicos de Investigación» (Ref. IN90-D32753129) en favor del *Autor* de esta Memoria.

Es aquí donde esta Tesis Doctoral tiene su raíz principal ya que se centra en dos objetivos primordiales.

- ▶ El *primero*, describir un Sistema de Aseguramiento de la Calidad aplicable a laboratorios químicos (adaptándolo a normativas ISO, EN ó UNE) que estén englobados en una fábrica química. En el presente estudio, una planta de refino de crudos de petróleo.
- ▶ El *segundo*, aplicar un conjunto de herramientas quimiométricas para demostrar que éstas y otras similares deben constituirse en técnicas garantes de la calidad en los laboratorios químicos.

Debe anticiparse que no es una Tesis "tradicional" en el sentido de plantear un objetivo analítico claramente definido y buscar una ó más vías de solución. La meta final es la Calidad (homologable) en un laboratorio industrial y los estudios quimiométrico-analíticos son respuestas a algunos problemas encontrados en ese camino. Esta ha sido también la solución adoptada por Blanco (BLANCO, 1992) en su Tesis Doctoral relacionada con las Buenas Prácticas de Laboratorio.

Se trata de aplicar una parte de la Quimiometría para la cual ha surgido un término que ya se comentó en la European School on Chemometrics (Santiago de Compostela, 5-10 Julio, 1993) y acuñado en el Review de Brown et al. (BROWN, 1994) de Analytical Chemistry: la "Qualimetría" (Qualimetrics) ó Quimiometría aplicada al Control de Calidad Industrial. La utilidad de este término se refleja en que se ha constituido en tema central de un conjunto de ponencias de la "VI International Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry" a celebrar en Tarragona del 25-29 de Junio de 1996.

En la presente Memoria se abordan temas experimentales de

- * diseño experimental (Capítulo VI)
- * análisis de calibraciones (en varios puntos)
- * alternativas al uso de patrones certificados (Capítulo VII)
- * puesta a punto de metodologías alternativas (Capítulos V, X, XI)

- * selección y estudio de las variables definitorias de la calidad de un producto (Capítulos VIII y XI)
- * predicción de propiedades de los productos mediante espectroscopía y regresión multivariante (Capítulos IX, X y XI)

Pero también otros imprescindibles como los de Gestión de Personal (Capítulo III), Círculos de Calidad, Aseguramiento General de la Calidad (Capítulos I y II), Sistemas de Gestión Informatizada del Laboratorio (Capítulo IV), Evaluación sistemática de un proyecto de automatización (Capítulo V), Verificación y Control de equipos de medida del laboratorio (en varios puntos), etc.

En este momento, debe reconocerse que no se han aplicado otras posibles herramientas igualmente adecuadas a los diferentes problemas. Resultaría imposible tanto implicarlas a todas ellas como abordar los campos de la Quimiometría que podrían haberse empleado en algún momento. Y es que no en vano, « ... *nadie podría hacer nada si esperase hasta que pudiera hacerlo tan bien que nadie pudiese criticar lo que ha hecho* ... » (ICCE, 1994).

El planteamiento global de la Quimiometría englobada en los Sistemas de Aseguramiento de la Calidad realizado en esta Tesis Doctoral la constituye en una de las primeras de su campo en España -hasta donde se tiene conocimiento-. Se trata, pues, de un punto de arranque para futuros trabajos que, de hecho, se están llevando a cabo en el *Departamento de Química Analítica de la Universidad de La Coruña* para complementar o mejorar los aquí presentados. Esta Tesis prosigue, por tanto, la línea genérica abierta por Dña. M^a.J. Blanco y J. Obiols, en el Instituto Químico de Sarriá (BLANCO, 1992).

La estructura básica de esta Memoria responde al planteamiento general de un Sistema de Aseguramiento de la Calidad y también ha sido empleada por Blanco (BLANCO, 1992). Así, como se discutirá, desde un punto de vista de la implementación de la calidad (y de esta Memoria) hay dos grandes bloques temáticos a considerar:

- ▶ Evaluación de la Calidad (Quality Assessment)
- ▶ Control de la Calidad (Quality Control)

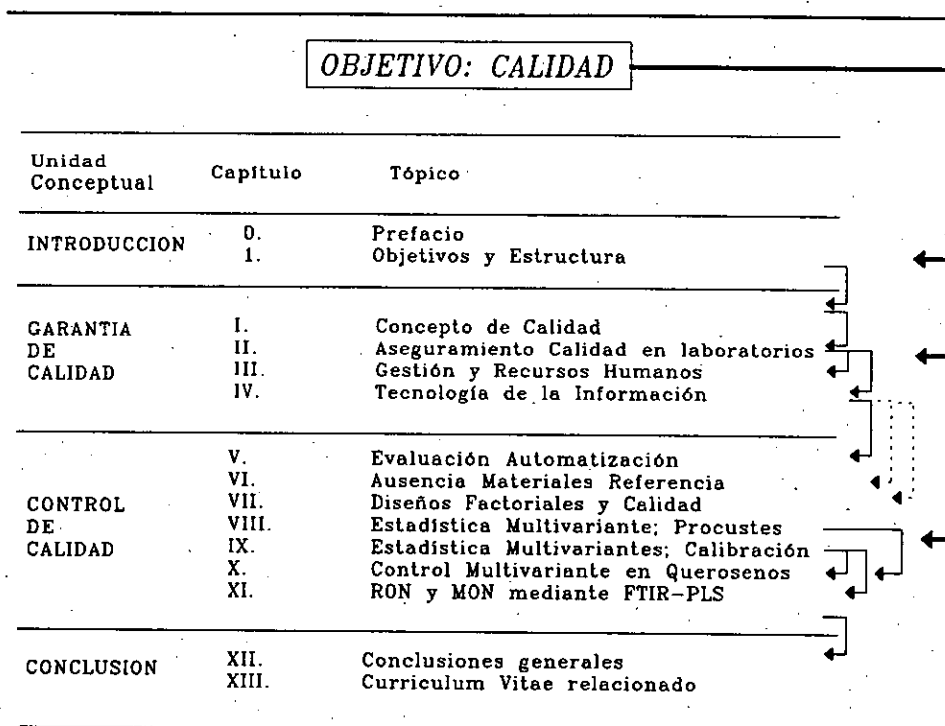
A pesar de esta división meramente práctica y formulista, debe tenerse muy presente que ambos conceptos son inseparables y su inter-relación debe ser total. Así, aunque se piense en el tema de Evaluación de la Calidad como algo basado en el diseño del Sistema, no es un diseño teórico, sino algo sumamente práctico que se ha hecho aplicado a este caso particular (en general, se habla de ello como Documentos del Sistema de Calidad).

Los diversos capítulos buscan la solución a un problema planteado en el laboratorio industrial; se hace un breve estudio bibliográfico acerca de una o varias soluciones posibles y se opta por una. A continuación se realiza un proceso experimental y de

obtienen conclusiones que deben responder al problema planteado. El Esquema 1 recoge algunas inter-relaciones entre los distintos capítulos. Sería, pues, una suerte de Sistemática Experimental General seguida en esta Memoria.

Destacar que la falta de tiempo material en los laboratorios industriales obliga al químico analítico a buscar una solución rápida, lejos de los planteamientos clásicos a nivel académico. En la industria, el problema debe solucionarse, ¡ya! Incluso a pesar de que la solución no sea la óptima. Lo que no puede hacer el laboratorio es paralizar un proceso industrial para intentar diferentes pruebas analíticas. Este es otro motivo por el cual alguno de los problemas aquí planteados se han abordado en una única dirección, aún siendo consciente de la existencia de otras vías posibles.

Por último, manifestar que el complejo industrial en el que se han realizado gran parte de estos estudios y colaboraciones, ha merecido la Certificación de Registro de Empresa, número 934751 por la Lloyds' Register, Quality Assurance. Quienes han participado en alguna medida en ello, tienen el orgullo de haber sido los primeros en acreditarse de acuerdo con la nueva revisión de la guía europea EN-ISO-9002 (EN-ISO-9002, 1994).



Esquema 1: Algunas relaciones entre los capítulos de la Memoria

BIBLIOGRAFIA

BLANCO ROCA, M^a JOSEFA, (1992), Memoria de Tesis Doctoral: "Evaluación de la Calidad en Química Analítica". Instituto Químico de Sarriá, Julio 1992.

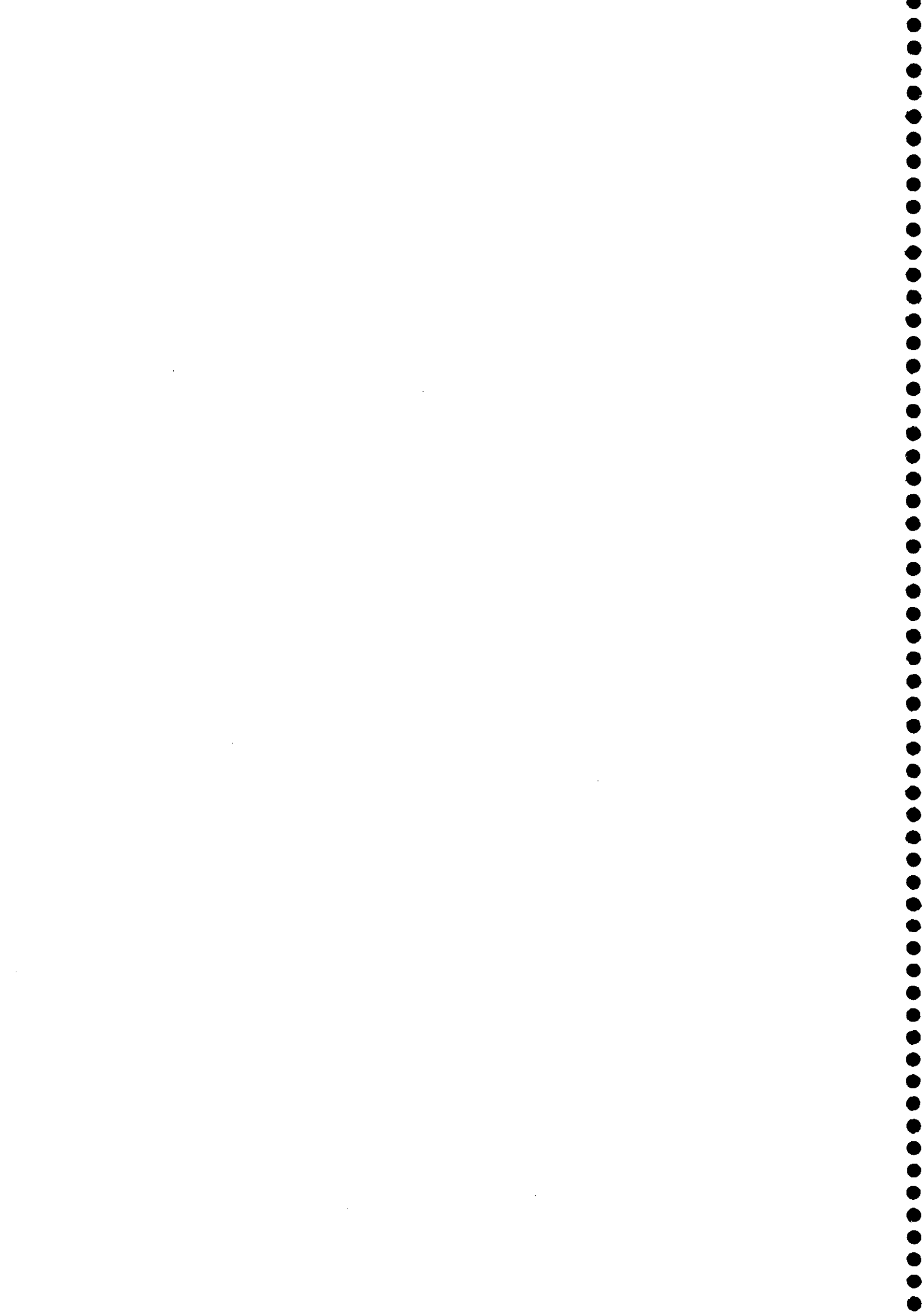
BROWN, S.D.; BLANK, T.B.; SUM, S.T.; WEYER, L.G., (1994), *Anal. Chem.*, 66, 315R-359R

EN-ISO 9002, (1994), *Quality Systems - Model for Quality Assurance in Production, Installation and Servicing*. Comité Europeo de Normalización, CEN, Bruselas.

ICEE, (1994), Organizing Committee, 13th Conference International on Chemical Education. Puerto Rico, August 8-12.

1.- CONCEPTO DE CALIDAD Y CONTROL DE CALIDAD

- 1.- CALIDAD. DEFINICIONES Y TIPOS***
- 2.- INDAGANDO EN LA HISTORIA DEL CONCEPTO DE CALIDAD***
- 3.- CONTROL DE CALIDAD. EVOLUCION HISTORICA***
- 4.- COSTE DE LA CALIDAD. ASPECTOS ECONOMICOS DEL CONTROL DE CALIDAD***
- 5.- CALIDAD Y PRODUCTIVIDAD***
- 6.- SITUACION DE LA CALIDAD INDUSTRIAL EN ESPAÑA***
- 7.- SITUACION DE LA CALIDAD INDUSTRIAL EN GALICIA***
- 8.- CONCLUSIONES***
- 9.- BIBLIOGRAFIA***



1.- CALIDAD. DEFINICIONES Y TIPOS

Lo primero a cuestionarse antes de abordar la implementación de cualquier plan estratégico de empresa (como es un Sistema de Calidad) es saber qué se va a implantar, qué modificar y en qué situación se encuentra en estos momentos la empresa implicada en la implantación de dicho plan.

Definir la "Calidad" no es fácil. Seguramente, porque cada persona (desde ahora, "cliente") tendrá sus opiniones, ideas, reticencias y, por qué no decirlo, malos recuerdos contra algún producto (según él) de "mala calidad". Por eso, debe quedar absolutamente claro que la calidad de un producto será definida y evaluada por el cliente.

La definición que ofrece una de las primeras empresas químicas en instaurar un Sistema de Calidad, la Union Carbide, establece (UNION CARBIDE, 1987): *"Es el grado de satisfacción de los usuarios o consumidores ó la adecuación al uso"*, lo cual refuerza esa idea, obsesiva ya en las grandes compañías, de servir bien al cliente. Pero, atención, el cliente entendido no sólo como consumidor final del producto sino también como el siguiente paso del proceso fabril ó el siguiente departamento de la planta o el siguiente fabricante.

Ishikawa (ISHIKAWA, 1994), una de las grandes figuras del desarrollo japonés, define: *"Practicar el Control de Calidad es desarrollar, diseñar y producir un producto de calidad el cual sea lo más económico, útil y siempre satisfactorio para el cliente"*. La Calidad sería, pues, *«diseño, fabricación y venta de productos que satisfagan realmente al consumidor cuando los use»*.

Desde luego, hay quien opina (PEÑA y PRAT, 1986) que la calidad es un concepto axiomático y, por tanto, indefinible. Alejándonos de posturas tan poco constructivas, la American Society for Quality Control (PEÑA y PRAT, 1986) postula la calidad como *"la totalidad de funciones y características de un servicio dirigidas a su capacidad para satisfacer las necesidades de un cierto usuario; estas funciones ó características se conocen como características de calidad."*

Muy similar en el léxico (idéntica en el concepto) es la definición ya clásica de calidad según las normas ISO, EN, UNE (ISO-EN-UNE-9004, 1994; GIMENEZ, 1986): *"Calidad en el mercado significa el conjunto de todas las propiedades y características de un producto que son apropiadas para cumplir las exigencias existentes en el mercado al que van destinadas."*

Otra definición (PEÑA y PRAT, 1986) concibe la calidad de un producto como *"inversamente proporcional al coste monetario, inconveniencias y efectos secundarios que dicho producto provoca a la sociedad una vez en servicio."* De esta definición se deduce que todo proyecto de mejora de la calidad debe ser considerado por su impacto global y

no por el beneficio que produzca a corto plazo. Esta concepción será más analizada en el epígrafe cuarto ("COSTES DE LA CALIDAD") de este mismo capítulo.

Calidad Global es la idea central que plantea Ishikawa (ISHIKAWA, 1994) al estudiar los los objetivos del Control de Calidad (C.C.); para él Calidad es *«fortalecer la base económica de un país y permitir la exportación de grandes cantidades de producto ... y a unos precios razonables»*.

Kateman (KATEMAN y PIPERS, 1981) propone como definición de calidad *"el valor numérico de un conjunto de propiedades deseadas"*. Lo cual, desde luego, es cierto ya que los deseos y expectativas que el cliente plantea deben ser satisfechas. Para ello habrá que traducir deseos en cifras para la producción, algo que no es fácil cuando se quieren obtener beneficios con las ventas a partir de unas frases expresadas de forma más o menos cuantitativa y subjetiva por los clientes.

Calidad de un producto ó servicio según la European Organization for Quality Control (EOQC) *"representa el grado en que se cubren las exigencias del cliente al que va destinado y es el resultado de la calidad de diseño y calidad de fabricación"* (GONZALEZ QUIJANO et al, 1968).

La definición que se prefiere para esta Memoria, es la aportada por la Unión Carbide (UNION CARBIDE, 1987) y Sabater y Vilumara (SABATER Y VILUMARA, 1988) para los cuales, *"Calidad es la aptitud de un Producto ó Servicio para satisfacer las necesidades del usuario y que cumple perfectamente las especificaciones que éste espera del mismo."*

En ella también coincide AENOR (Asociación Española para la Normalización) que, a través de las normas UNE (equivalentes a las ISO, EN) establece: *"Calidad: conjunto de propiedades y características de un producto ó servicio que le confieren su aptitud para satisfacer unas necesidades expresadas ó implícitas."* También se incide en que (ISO-EN-UNE-9004, 1994):

- ▶ En un contexto contractual, las necesidades están especificadas mientras que en otros contextos las necesidades implícitas deben identificarse y definirse.
- ▶ Las necesidades pueden variarse con el tiempo, por lo que las especificaciones deber revisarse periódicamente.
- ▶ Las necesidades se traducen generalmente en propiedades y características con criterios especificados. Las necesidades pueden incluir aspectos referentes a: aptitud para el uso, seguridad, disponibilidad, fiabilidad, mantenimiento, economía ó medioambiente.
- ▶ El término calidad no se emplea para expresar un grado de excelencia en un

sentido comparativo, así, por ejemplo, se habla de:

- "Calidad relativa" cuando los productos ó servicios se clasifican en función de su grado "de excelencia" ó de una forma "comparativa".
 - "Nivel de calidad" y "medidas de calidad" cuando se realizan evaluaciones técnicas cuantitativamente.
- La calidad de un producto ó servicio está influenciada por numerosas etapas de actividades independientes, tales como: el proyecto, la fabricación, el servicio post-venta ó el mantenimiento.
- La consecución económica de una calidad satisfactoria envuelve al conjunto de fases del bucle de la calidad (espiral o actividades de calidad) como un todo. No obstante, las aportaciones a la calidad de las diferentes fases del bucle de la calidad se consideran, a veces, de forma separada con el fin de ponerlas de relieve, por ejemplo: calidad debida al proyecto, calidad debida a la ejecución, etc.

Los puntos primero a cuarto resaltan claramente la importancia del Cliente en la Calidad. Los puntos quinto y sexto presentan ya un problema que se abordará un poco más tarde: la necesidad y obligación de puesta al día y mejora continua del proceso de Control de la Calidad. Extremos ambos en los que incide toda la bibliografía consultada y, en especial, J.A. Martínez, Presidente de la Asociación Española para la Calidad durante 1988 (AECC) (MARTINEZ GARCIA, 1988).

El tema de la calidad de productos y servicios es un aspecto preocupante para los departamentos de marketing y ventas, sin olvidar a directivos, gerentes y empresarios. En realidad, hay motivos para ello. Véase cómo se puede complicar el tema "*ad infinitum*" ya que si el producto, a criterio del cliente, cumple menos especificaciones de las esperadas, a tenor de lo que la propaganda ó folletos aseguran, dirá que el producto -a su criterio- es de "mala calidad" (SABATER y VILUMARA, 1988). Por el contrario, si el producto cumple con más especificaciones de las esperadas, el consumidor opinará que es de "buena calidad". Ahora bien, si este sobrante de especificaciones ha sido en detrimento del precio puede surtir un efecto negativo, no valorarse -o no necesitarse- y, por el contrario, su precio será menos competitivo.

Así, puede hablarse de una "*calidad esperada*" que tendrá como base el concepto de "*calidad programada*" que habrá sido establecida por el fabricante del producto antes de iniciar el proceso de fabricación. Pero como las cosas nunca se obtienen como se desearía, es necesario introducir el término "*calidad realizada*" u obtenida que es la que realmente recibe y evalúa el cliente.

Debe, pues, entenderse que puede haber varios tipos de calidad en el camino para alcanzar un "producto con calidad":

- 1.- **Calidad de diseño:** requiere la identificación de las funciones que debe cubrir el producto para atender los deseos del mercado al que va destinado. Conocida como "calidad de definición" es esencialmente relativa; como dice Octave Gelinier (GIMENEZ, 1986), la calidad de definición es lo que hace distinguir el SEAT 600 del Ferrari. Para ello hay que:
 - a.- Establecer las normas de calidad, que deben decidirse en el diseño, de forma que respondan a las prestaciones exigidas al producto por su cliente potencial.
 - b.- Proyectar de acuerdo con fabricación y según los medios disponibles, en el presente ó futuro, atendiendo a la evolución de la tecnología.
 - c.- Decidir una política a medio y largo plazo de renovación de modelos, según los estudios de marketing y las normas estratégicas de la alta dirección de la empresa.
- 2.- **Calidad de producción:** supone la realización sin errores ni fallos de las funciones previstas: ausencia de defectos, fiabilidad, bajos costos, etc., dentro de las normas de calidad establecidas con criterios estadísticos. Se requiere:
 - a.- Sustituir las relaciones laborales dentro de la empresa, fundadas en la concepción tayloriana del S.XIX por otras formas de organización y "estilo de mando" que fomente la integración del personal y su motivación hacia la productividad. Tan importante es, en su nivel, el buen trabajo del Ordenanza como el del Director General.
 - b.- Buscar la motivación por la creación de los Círculos de Calidad.
 - c.- Mejorar la formación del personal.
 - d.- Mejora constante de los métodos de producción, buscando al máximo la participación de los usuarios en los procesos de su trabajo.
- 3.- **Calidad comercial:** siempre recordando el principio de buscar una alta "calidad relativa" en el mercado, el nivel alto de prestación cuesta caro, lo que obliga a mantenerlo dentro de los límites precio/costo que acepte el mercado. Hay que considerar:
 - a.- Reducción de los riesgos del consumidor con mayores períodos de garantía, rapidez y "generosidad" en la resolución de las reclamaciones en garantía.
 - b.- Perfeccionar el servicio post-venta.
 - c.- Calidad de uso mediante una investigación continua del mercado para saber qué piensa el cliente del producto.

4.- *Calidad respecto al entorno:*

- a.- Vigilar la calidad, seguridad y aspectos higiénicos del puesto de trabajo y mejorar las relaciones sociales.
- b.- Mejorar el diálogo con sindicatos y comité de empresa.
- c.- Considerar las decisiones que puedan afectar directa ó indirectamente a la comunidad.
- d.- Estudiar los efectos sobre el medioambiente.

Condición "*sine qua non*" para que se instaure un Sistema de Calidad en una industria ó empresa es la concienciación de los altos mandos. Son ellos quienes toman la decisión de su implementación y deben actuar como los principales impulsores de todo el alud de reformas que ello implica. Podemos hablar, pues, de Calidad en la Gestión, gestión de la Calidad ó Quality Management (VALERO, 1985; SERRALDE, 1985; MUÑOZ, 1985; RUIZ GONZALEZ, 1989; GALGANO, 1993; FONS, 1995) que afectaría de forma fundamental al alto nivel de ejecutivos de la empresa: La mejora de la calidad es el resultado de un compromiso de la dirección (MUÑOZ, 1985).

En efecto, al asumir la búsqueda continua de la mejor calidad en todas las operaciones diarias, directivos y mandos toman la iniciativa de convertir esta búsqueda en un tema prioritario y permanente. Este compromiso debe aceptarse a todos los niveles de la dirección ejecutiva. La motivación emana del convencimiento, ejemplo y comunicación que proviene de la cúspide de la pirámide empresarial. Una forma efectiva de ver que en la empresa se hace patente este compromiso es establecer objetivos específicos de calidad a todos los niveles de dirección. Una dirección no plenamente convencida ó no integrante del Sistema de Calidad provocará un fracaso total perdiendo dinero, tiempo, recursos y, probablemente, cuotas de mercado. En el peor de los casos puede producirse la quiebra por colapso de actividades.

Esa actitud tan peligrosa de dirección es estudiada por J.L. Valero Sánchez-Pastor (Secretario General de la Asociación Española para la Calidad, 1985) cuando explica (VALERO, 1985) que *«las direcciones están convencidas de la necesidad de la calidad, pero desde su posición, en muchos casos, lo que invierten en las organizaciones para controlarla lo consideran como gastos inútiles y, en el fondo, llegan a creer que podrían prescindir de estos gastos sin notar gran diferencia en los resultados»*.

Esa opinión denota una actitud irresponsable y gran desconocimiento por parte de sus defensores. Idea implícitamente compartida por Juan Lladró (Presidente de Lladró S.A.) (LLADRO, 1988) ... *"calidad, diseño y precio: condiciones para exportar. Cuando una empresa se lanza al extranjero de lo primero que tiene que preocuparse es de tener producto"...*

En resumen, empleando un símil, de lo que se trata es de escalar una montaña. Hay que hacerlo a base de pequeños pasos que llevarán a una posición más competitiva y fuerte. El camino está diseñado en la Figura 1 (UNION CARBIDE, 1988).

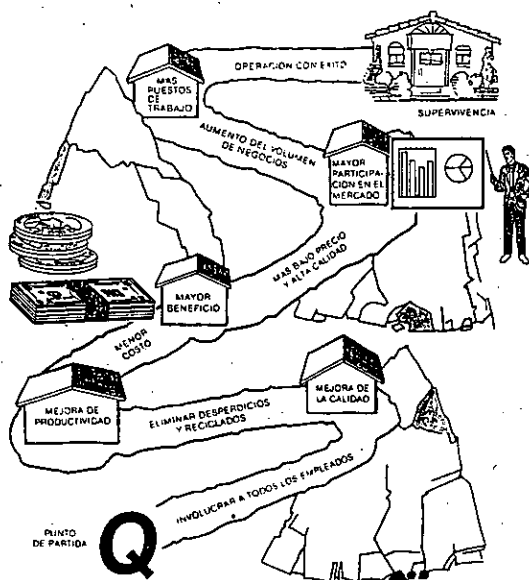


Figura 1: Escalada hacia la competitividad

Philip Crosby (GIMENEZ, 1986) y Boath y Nicholson (BOATH y NICHOLSON, 1994) establecen el grado de maduración del Quality Management de una empresa por la actitud de la Dirección en los departamentos y en sus distintos escalones (con respecto a los problemas de calidad) y realizan una clasificación en cinco grados ó categorías, desde la "incertidumbre", con unas actitudes de la Dirección que no comprende que la calidad sea una herramienta del management y por ello relegan los "problemas" de calidad al Departamento ó Servicio de Control de Calidad de la compañía, hasta la "certeza", en la que la Dirección considera que la gestión de la calidad forma parte del sistema de la empresa y el director de la calidad está integrado en la Alta Dirección. En el primer caso, los costos son altos, en el último se reducen los costos y se mejora continuamente la calidad.

J.M.Juran (JURAN et al, 1962; JURAN y GRYNA, 1993) recopiló hasta 13

significados distintos del término "calidad" en la industria:

- 1.- Grado con el que un producto específico satisface los deseos de un consumidor específico. Es la definición histórica que ha prevalecido -y prevalece- en aquellas situaciones donde se hace una transacción directa entre un productor (zapatero, comerciante, etc.) y el consumidor último. Puede llamarse "calidad de mercado".
- 2.- Nivel al cual un producto posee características potencialmente satisfactorias para la gente en general. Esto se identifica a veces como "grado de calidad" para distinguirlo de otros grados de satisfacciones potenciales. Se suele usar también el término "marca" para describir la designación de un producto por el productor para un grado particular (p.e., tippex, fixo, post-it, etc.)
- 3.- Nivel al cual un producto específico cumple con unas especificaciones ó diseño. Se suele llamar "calidad de cumplimiento".
- 4.- Grado al cual un producto es preferido sobre otros productos de grados equivalentes de la competencia. Se suele llamar "preferencia del consumidor".
- 5.- Característica diferenciadora de una marca ó producto, p.e., apariencia, duración de vida, fiabilidad, duración, mantenimiento, olor, etc. Suele llamarse "característica de calidad".
- 6.- Una vaga expresión de excelencia general pero sin ser suficientemente específica como para lograr una clasificación. Este uso general de la palabra "calidad" es muy común pero puede conducir a confusión.
- 7.- El nombre de una función ó responsabilidad en la industria, relacionada con la obtención de una calidad de producto.
- 8.- El nombre de un departamento específico de una compañía.

Significados curiosos son:

- 9.- La naturaleza inherente de alguna cosa "independientemente de las opiniones humanas".
- 10.- Una característica moral
- 11.- Un rango social ó una colectividad de personas
- 12.- Las características distintivas de sonidos que tienen la misma intensidad y diapason pero que emanan de diferentes fuentes.

13.- El carácter de una proposición que afirma ó deniega en lógica.

El Instituto de Estudios Superiores de la Empresa (Universidad de Navarra-Barcelona) (IESE, 1987) hace una interesante discusión de lo que podríamos considerar los cinco principales puntos de vista que pueden describir el término calidad:

- 1.- Enfoque trascendente: Calidad es sinónimo de "excelencia innata". Es tanto absoluta como universalmente reconocible, signo de alto logro y estándares no comprometedores. Ahora bien, la "calidad" no puede definirse de forma precisa. Es, más bien, una simple propiedad no analizable que aprendemos a reconocer tan sólo con la experiencia.
- 2.- Enfoque basado en el producto: Se contempla aquí la calidad como una variable precisa y medible. De acuerdo con este punto de vista, diferencias en calidad reflejan diferencias en la cantidad de algunos ingredientes ó atributos poseídos por el producto. Sin embargo, una clasificación sin ambigüedades sólo sería posible si los atributos de los que se trata son considerados como los preferidos por virtualmente todos los comparadores. De hecho, las investigaciones que en un principio se hicieron sobre la calidad se centraron casi exclusivamente en el atributo de duración de producto, por la simple razón de que era fácilmente traducible al esquema conceptual anterior.

Se derivan dos corolarios. Primero, mayor calidad puede ser obtenida sólo a mayor coste. Segundo, la calidad se contempla como una característica inherente al producto y no como algo que se le atribuye. Debido a que la calidad refleja la presencia ó ausencia en el producto de atributos medibles, puede ser evaluada objetivamente y se basa, pues, en algo más que tan sólo preferencias.

3.- Enfoque basado en el usuario.

Como parece obvio, la coexistencia de enfoques tan dispares tiene implicaciones importantes. Por un lado, el enfoque orientado al cliente (usuario) tiene su máximo defensor en el departamento de marketing. Por su parte, los departamentos de fabricación se orientan hacia conformidad con especificaciones.

A pesar de la discrepancia, todos estos puntos de vista son necesarios y complementarios. El modo de armonizarlas se logra tan sólo con equipos multidisciplinarios y coordinación por la Dirección, especialmente en las fases de diseño del producto.

La compañía deberá traducir al máximo los deseos de sus clientes en especificaciones para sus productos, pero nunca podrá desoir los comentarios de producción (incluyendo en tal grupo las necesidades y requisitos del laboratorio).

Todo esto, llevaría al estudio de las ideas presentadas por Jurán (JURAN, 1990). De modo muy breve indicar que Jurán va presentando estudios de planificación de la calidad desde los análisis previos de mercado hasta el servicio post-venta que debe afrontar una compañía. En todos los pasos hay un suministrador, un procesador (productor) y un cliente. De forma que el suministrador ha sido ya cliente, el procesador es cliente (del anterior) y será suministrador (de su cliente). De ahí la importancia crucial de planificar y "arrastrar" la calidad en todas las etapas del proceso productivo. O si se prefiere, de hacer bien las cosas a la primera.

Concepto éste que subyace en los deseos de la Gestión Empresarial (management) porque, y no debe olvidarse, el fin de las empresas -de cualquiera- es obtener beneficios. Ahora bien, la obtención de beneficios requiere como paso indispensable, la planificación de la Calidad de la forma más detallada posible.

En un sentido más amplio y orientada al cliente final (consumidor) (ICC, 1995) la "Calidad" ha recibido en España un importante apoyo legislativo (QUIMICA E INDUSTRIA, 1991) con la nueva Ley 3/1991 de Competencia Desleal (BOE, 1991) en cuya Primera Parte -Definición de Actos de competencia desleal- se considera: *«Acto de Engaño: será desleal la utilización ó difusión de indicaciones incorrectas ó falsas así como la omisión de las verdaderas que puedan inducir a error en las personas sobre la naturaleza, modo de fabricación, distribución, características, aptitud del empleo, calidad y ventajas realmente ofrecidas»*. Lo cual puede interpretarse como una definición legal de calidad.

Fidler (FIDLER, 1990; FIDLER, 1992) recopila hasta diez sentencias judiciales en firme en las cuales se discuten problemas de falta de calidad y el papel jugado por los Sistemas de Calidad en la culpabilidad (o no) final del productor. El término *due diligence* o "diligencia debida" hace referencia al hecho de que hay que demostrar que las cosas se hacen bien, dentro de las posibilidades reales de una empresa.

Resulta evidente que una compañía orientará su política productiva hacia la satisfacción del cliente. Ello quiere decir que la empresa debe evitar la tendencia a considerar ciertos requisitos de calidad básicos como algo "extra", mientras que sus clientes suponen que son parte intrínseca de cualquier producto que compran. Supóngase así que, algún fabricante encarece el producto "climatizador" diciendo que "realmente enfría (ó calienta)" y que no hace ruido. ¿Es que se compra el climatizador para sudar (ó tener frío)?, ¿se compra para no poder dormir?

Ciertamente la palabra "Calidad" no tiene el mismo significado popular que a nivel industrial. En el primer caso se cree que es "lo mejor" en sentido absoluto. Industrialmente, quiere decir "mejor dentro de ciertas condiciones del consumidor". ¿Qué condiciones deben buscarse? Desde luego, y al menos, dos: primera, el uso a que se destina el producto y, segunda, su precio de venta. Pero estas dos arrastran, al menos, otras diez (FEIGENBAUM, 1990):

- ▶ Especificaciones de dimensiones y características operativas
- ▶ Objetivos de confiabilidad y duración de vida
- ▶ Requisitos de seguridad (y su verificación)
- ▶ Estándares relevantes (y su medida y ensayo)
- ▶ Costes de ingeniería, fabricación, calidad (y su control)
- ▶ Condiciones de producción bajo las que se fabricará el artículo
- ▶ Instalación de la planta (adecuación, modificaciones, etc) y los objetivos de mantenimiento y servicio
- ▶ Factores de uso de energía y conservación del material
- ▶ Consideraciones ambientales y otras consideraciones colaterales como mano de obra, especialización, sindicatos, normativa ambiental, etc.
- ▶ Costos de operación al cliente del uso, y servicio post-venta

Con todo ello la Alta Dirección tendrá que realizar un balance económico para decidir qué producir, a qué nivel de calidad, a qué precio y bajo qué condiciones. ¿Cómo lograrlo?. Analícese (aquí de forma necesariamente somera) cómo hacen los mejores: los japoneses.

1.1.- LA CASA DE LA CALIDAD.

En un interesante artículo J.R.Hauser y D. Clusing (HAUSER y CLAUSING, 1988) dan una visión general de cómo la industria japonesa y los líderes del mercado USA (ITT, Hewlett-Packard, AT&T) trabajan en lo que se ha dado en llamar la "Casa de la Calidad". También es un concepto fuertemente arraigado en la filosofía expuesta por J.M.Jurán (JURAN, 1990). Dicho término define la herramienta ó modo de operación que permite unificar y clarificar, incluso traducir a lenguaje técnico, los deseos de los consumidores. Comenzó en 1972 en los astilleros Kobe de Mitsubishi y luego fue potenciado y extendido por Toyota. Inicialmente se le llamó "Despliegue de las funciones de calidad" (Quality function Deployment (QFD)). Quedémonos con la primera parte.

La Casa de la Calidad -Planificación de la Calidad, para Jurán- es una suerte de mapa conceptual que proporciona el medio para una planificación y comunicación interfuncional y/o interdepartamental.

Partamos de que Dirección logró sentar en una sola mesa a marketing, ventas, mantenimiento, ingeniería, procesos, I+D, laboratorio analítico, ... La cuestión es ¿cómo pueden entenderse personas de formación, mentalidad y objetivos tan dispares?. Realmente con la filosofía de los Sistemas de Calidad y este nuevo concepto no parece muy difícil. ¿Los pasos?:

- 1.- ¿Qué desean los clientes? Hágase una investigación de mercado y pregúnteseles. Estas opiniones serán los "atributos del consumidor". Serán frases dichas, tal cual, por los

entrevistados, incluso las expresiones ó los giros lingüísticos no deben ser cambiados. Agrúpanse esos atributos en conjuntos ó paquetes por su similitud en el significado.

- 2.- ¿Son todas las preferencias -opiniones- igualmente importantes? La solución ideal sería satisfacer todas las opiniones, en la práctica eso no es posible, no ya porque pueda haber contradicciones sino por la dificultad que imponen en el proceso de diseño, ingenieril ó fabril. Hágase un cuadro donde se listen los conjuntos de opiniones de los técnicos y de los entrevistados así como su importancia relativa.
- 3.- Estas opiniones ¿podrían conducir a avances competitivos? Es necesario hacer aquí una comparación entre nuestros productos y los de la competencia, si existe. Puede ser de tipo técnico pero necesariamente debe acudirse a averiguar las opiniones del consumidor. De esta forma, pueden empezar a definirse estrategias. En este momento, se une el concepto de producto que tiene el cliente con la visión estratégica de la empresa.
- 4.- ¿Cómo puede cambiar el producto? Cuando el mercado ha indicado qué hacer, el campo ingenieril (si se trata de producción) deberá planificar cómo hacerlo. A las posibles acciones ingenieriles llamémosles "Características Ingenieriles".
- 5.- ¿Hasta cuánto influyen las características ingenieriles en la calidad percibida por el cliente? Para comenzar a decidir qué posibles características ingenieriles se van a llevar a cabo, se hace una clasificación de las que mejoran el producto (con poco esfuerzo) o de las que no lo mejoran demasiado ó presentan problemas. Pueden, ya, establecerse los valores que idealmente deberá cumplir el producto -valores objetivo-.
- 6.- ¿Cómo afecta un cambio de diseño/ producto en las otras características? Es una etapa difícil donde se consideran los costos, proceso fabril, requisitos de fabricación, nuevas necesidades del laboratorio, etc.

Llegado este punto se estará en disposición de entender el porqué la Industria no hace sino producir aquello que Marketing dice que deben fabricar para vender. Otro ejemplo (que eliminará cualquier duda sobre el tema) está presentado por Grant y Leavensworth (GRANT y LEAVENSWORTH, 1990) cuando comentan el diferente significado que el término "producto defectuoso" tiene para el técnico de Control de Calidad y para el consumidor. Mientras que para el técnico, producto defectuoso es aquel que no cumple determinada especificación numérica (pudiendo ser perfectamente apto para el uso), para el consumidor es aquel que "no funciona". La diferencia es muy importante. Técnicamente, un producto puede tener uno ó varios defectos pero ser totalmente apto para el uso.

Dado que los diferentes significados inducen a confusión debería buscarse la unificación. No obstante, es difícil cambiar la mentalidad de la Sociedad y, por ello, lo que estos autores proponen es que, los técnicos de calidad, hablen de "producto fuera de

especificación" más que de "producto defectuoso". Este segundo término quedaría restringido a "producto no apto". De todas formas, la comunidad técnica y científica sigue usando, en el ámbito de Calidad, el término "defectuoso".

2.- INDAGANDO EN LA HISTORIA DEL CONCEPTO "CALIDAD".

Se intentará mostrar aquí cuándo y por qué surge el concepto actual de calidad. Innegablemente, a lo largo de los tiempos, el hombre ha buscado lo bello y lo bueno. El concepto de calidad, en su sentido más intuitivo, se encuentra en todos nosotros y estaba también en nuestros ancestros. Tanto el artesano de las edades primitivas como los orfebres, alfareros, armeros, zapateros, herreros, etc. adquirieron en sus respectivas sociedades un alto prestigio, cuando no un enorme respeto y temor para con ellos (los alquimistas y algunos gremios son buenos ejemplos).

Cuando surge el contacto entre distintas poblaciones nace el comercio dando lugar a la difusión de las producciones de los, antes, artesanos locales. Será en los primeros contactos entre tribus ó grupos primitivos cuando, implícitamente, surge la idea no manifestada de "Calidad".

Cuando el artesano de la tribu A se ha enterado de que en el grupo B hay un "competidor" se esforzará por mejorar su producción (su Calidad) y en producir más para obtener, mayores bienes, prestigio, poder, riqueza. De esta forma, una determinada tribu, pueblo ó urbe recibe la fama de este artesano en forma de mayor afluencia a las ferias, más intercambios, beneficios, etc con lo que, a su vez, instaba al artesano ó grupo de artesanos de la misma "especialidad" a mejorar su producto (mejorar la calidad). Para no perder el privilegio respecto a sus vecinos se prohibía y/o penaba la transmisión de ese saber (recuérdese la seda). Surgen así los gremios de artesanos en los cuales la transmisión del saber era eminentemente oral, empírica y casi ritual.

Estos profesionales trabajaban en sus talleres casi siempre al servicio de un Señor (feudal durante mucho tiempo) para crear una producción limitada que surtía, primero, a su Señor y, luego, al resto del asentamiento en el cual estaban.

Pueden imaginarse ahora los descendientes del primitivo artesano a lo largo de las diferentes épocas molestada sólo cuando sus vecinos les pedían que fuesen a reparar algo -o vendiesen- un producto, con lo cual los factores económicos puestos en juego no eran, realmente, muy importantes (JURAN et al, 1962) ya que siempre se tenía próximo un artesano.

Pero, en el siglo XVIII surge la Segunda Revolución Industrial donde Watt, Stephenson, Frankling y tantos otros vuelcan el mundo técnico y científico conocido. Se producen increíbles avances científicos y una enorme demanda que obliga a crear las "fábricas". Los ahora empresarios ya no conocen a quienes venden sus productos, ni los conocen a ellos. Saben que deben fabricar "buenos productos" para mantenerse en ese nuevo orden sumamente competitivo y muy impersonalizado donde la única relación que sus clientes guardan con ellos es a través del buen resultado, eficacia, utilidad y calidad de sus productos. Ya no son "él" ó "ella". Ahora es el "buen nombre de la firma" ó del producto.

Se llega a la Primera Guerra Mundial en la cual se crea una demanda sin precedentes de bienes y equipos. Aunque no sólo fabril, las armas, los equipos, la munición, el transporte deben ofrecer un funcionamiento óptimo y es necesario alcanzar altas cotas de precisión.

Tras la guerra, esas necesidades aumentan mucho al aparecer una brutal cantidad de productos tomados ya como bienes de consumo (automóviles, teléfonos, radios, etc.). Además, los empresarios (descendientes del antiguo artesano) habrán comprobado que las relaciones mercantiles (como las sociales) han dado un brusco cambio. No es ya que tengan que montar una fábrica sino que han de afrontar reivindicaciones sociales; obtener grandes cantidades de materia prima a buen precio, realizar un mantenimiento de su empresa, hacer publicidad, responder a demandas, etc.

Y de nuevo, en la Segunda Guerra Mundial el fenómeno vuelve a sufrir un incremento sin parangón. No sólo la cantidad es abrumadora sino que los nuevos "inventos" (aviones, radar, submarinos, tanques, misiles, electricidad) imponen precisión en su construcción. En resumen, la necesidad de Calidad es un hecho imparable y el Control de Calidad su aliado más poderoso.

J.M.Jurán (JURAN et al, 1962) establece una relación exponencial entre el momento histórico y el volumen de bienes y servicios que requieren precisión. En ella se resaltan algunos hitos importantes de la ciencia como son el calibre, producción del acero a alta velocidad, ordenadores, etc. Hoy, estaríamos en la zona de máxima pendiente de la curva (ver Figura 2). La Figura 3 presenta un cuadro de dibujos que resume la evolución histórica de la idea de calidad.

3.- ¿QUE ES CONTROL DE CALIDAD? NECESIDAD Y EVOLUCION HISTORICA.

Como forma sencilla de definir el Control de Calidad (CC) puede plantearse: *"Es la sistemática empleada para supervisar la calidad de un producto".*

La gufa ISO 9001 (ISO-EN-UNE 9001, 1994), lo expresa como: «las técnicas y actividades de carácter operativo, utilizadas para satisfacer los requisitos relativos a calidad.»

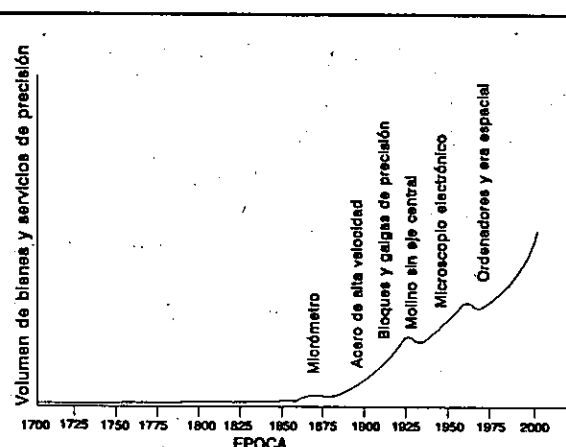


Figura 2: Relación entre el momento histórico y la necesidad de bienes "de alta precisión"

Con leves modificaciones en la letra y menos en el concepto, es la definición que todos aceptamos como buena e intuitiva. En ella hay implícitos, al menos, los siguientes puntos (JURAN et al, 1962):

- ▶ Acto de dirección, influencia, restricción ó mando.
- ▶ Acto de verificación ó corrección.
- ▶ Sistema que dirige, influencia, restringe ó manda.
- ▶ Una causa ó una determinación a partir de un fenómeno de resultados.
- ▶ Un estándar de comparación contra el cual comprobar los resultados de un experimento.
- ▶ El nombre de un departamento que realiza actos tal y como están definidos en los puntos anteriores.
- ▶ Un estado de uniformidad determinado por un test estadístico. Normalmente nos referimos a él como "estado de control estadístico".
- ▶ Conjunto de actividades planificadas por medio del cual se hace una serie de eventos encaminados al cumplimiento de un nivel de producción deseado. Nos referiremos a él como "mantener el status quo".
- ▶ El ciclo planificado de actividades por medio de las cuales se alcanza una mejoría significativa sobre el nivel histórico de producción. Se dirá que estamos cambiando el "status quo" ó "ruptura".

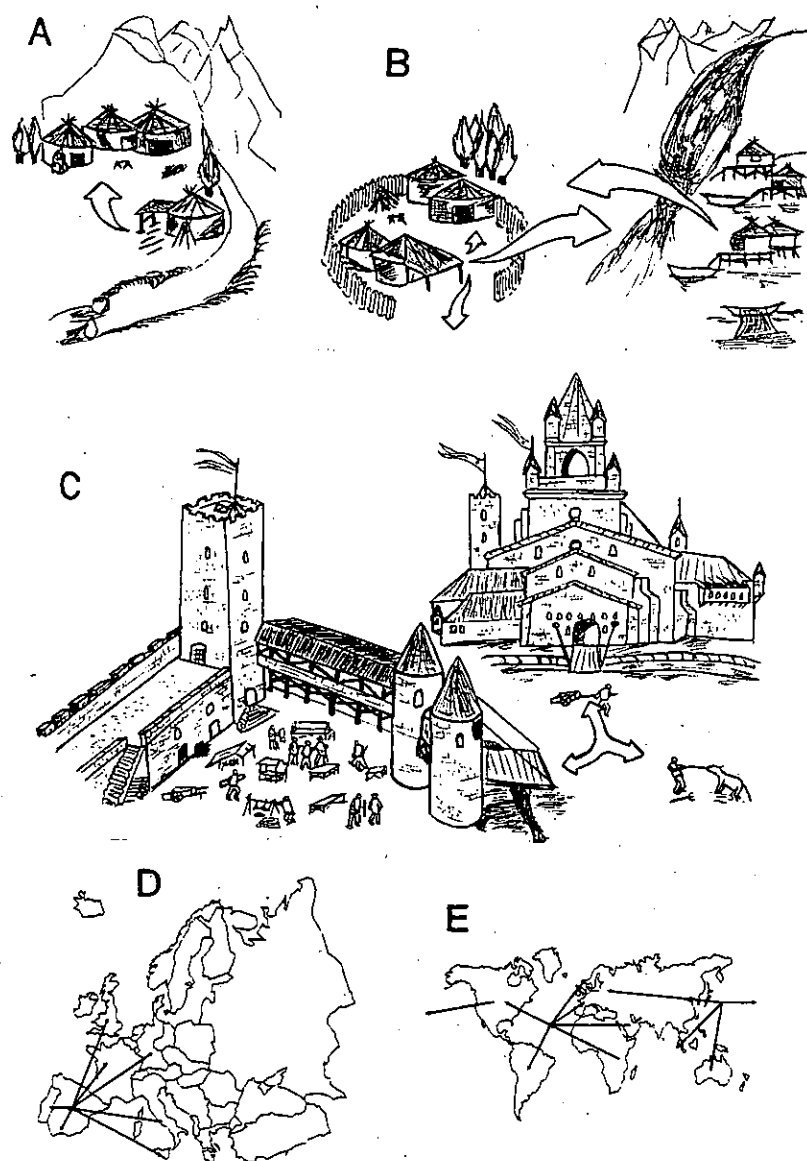


Figura 3: Evolución histórica de la idea de calidad

Así el significado de CC se usa con tres significados básicos:

- 1.- Las funciones ó recolecciones de deberes que deben realizarse para llevar a cabo los objetivos de calidad de la empresa. En algunas compañías, las funciones agrupadas bajo el término "control de calidad" son muy amplias, incluso extendiéndose a la lista completa de funciones asociadas con la calidad. En otras, el término se usa para indicar una función limitada a la inspección del producto ó análisis de los datos de calidad.

No es ya que CC pueda tener varios significados. La misma función es designada con distintos nombres en diferentes compañías. Por ejemplo, virtualmente todas las compañías tienen la misión de medir el producto final fabricado y comprobar si cumple las especificaciones para ser vendido. A esto se le llama "inspección", "ensayos", "control de calidad", "auditoría", "aseguramiento de la calidad", "examen", etc.

- 2.- Las herramientas ó sistemas por las cuales los deberes asociados a la calidad son llevados a cabo. Un ejemplo es el Control de Calidad estadístico que designa las herramientas de los métodos estadísticos. En muchas compañías estas herramientas se han extendido a prevenir, evitar y disminuir el número de accidentes, para estudiar los problemas de otras compañías suministradores, etc.

Otro significado muy frecuente es en el sentido de ser un sistema, plan, método ó aproximación a la solución de los problemas de calidad. En algunas compañías comprende el conjunto completo de herramientas y tareas usadas para llevar a cabo los objetivos de calidad de la empresa.

- 3.- La unidad de organización específica asignada a llevar a cabo estas funciones ó usar estas herramientas: el "Departamento de Control de Calidad" ó "Control de Calidad".

Para A.V. Feigenbaum (FEIGEMBAUM, 1990), el Control en la terminología industrial se puede definir como *«un proceso para delegar responsabilidad y autoridad para la actividad administrativa mientras se retienen los medios para asegurar resultados satisfactorios»*

El procedimiento para alcanzar la meta industrial de calidad es, por tanto, llamada "Control de Calidad", de la misma manera que los procedimientos para alcanzar la producción y objetivos de costos se llaman, respectivamente, "control de producción" y "control de costos".

El uso del término "Control" como énfasis central para la administración es un factor principal de balance para los estadios primarios de años pasados, con su fuerte orientación hacia el crecimiento en ventas y producción. Sin embargo, para el campo de la Calidad moderna, es una reafirmación de principios básicos. Estos principios son aquellos de

"Control" en sentido positivo, autónomo para establecer los estándares orientados preventivamente a la vigilancia; evaluación del desempeño del producto y conformación de resultados frente a estos estándares y asegurar entonces las acciones necesarias de ajuste a través de todo el ciclo de mercadotecnia, ingeniería de diseño, producción y mantenimiento.

El fundamento del concepto de Aseguramiento de la Calidad y su diferencia básica con relación a otros conceptos es que para proporcionar una efectividad genuina, el control debe iniciarse con la identificación de los requisitos de calidad del cliente y uso final. Sólo cuando el producto ha sido colocado en las manos de un cliente que permanezca satisfecho habremos terminado nuestra acción.

El Control de Calidad guía las acciones coordinadas de personas, máquinas e información para lograr este objetivo. La razón es que la calidad de todo producto se halla afectada en muchos de los pasos del ciclo industrial (ver Figura 4). De ahí que el verdadero Control de Calidad no se pueda lograr concentrándose sólo en la inspección, en el diseño ó cualquier punto aislado.

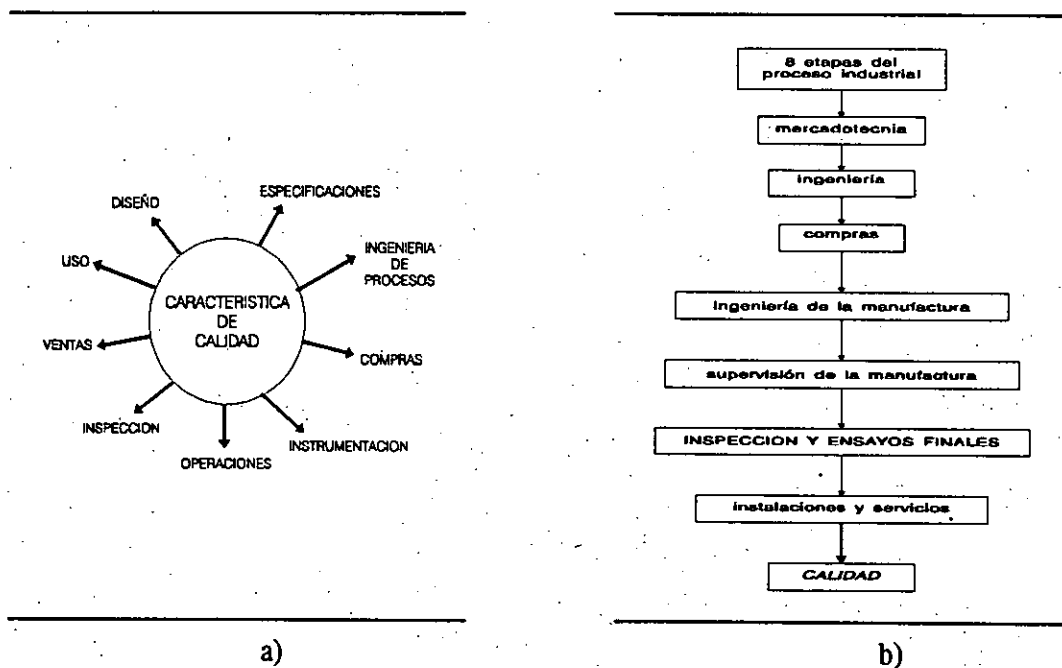


Figura 4: La Calidad se fabrica en todo el proceso industrial

El Control de Calidad en sentido amplio incluye no sólo las actividades típicas de la función de CC sino, con mayor importancia, las actividades de calidad interdependientes a través de toda la organización; ó, como definición: *«el impacto a través de la organización del control de calidad implica la implementación administrativa y técnica*

de las actividades de calidad orientadas hacia el cliente como responsabilidad primordial de la gerencia general y de las operaciones de línea principal (mercadotecnia, ingeniería, finanzas, ...)». La importancia de este impacto en toda la organización es que para muchas empresas la demanda de mejoras de calidad queda fuera del trabajo de la función tradicional orientada hacia la inspección y pruebas del Control de Calidad. A esta concepción más administrativa que técnica se le suele englobar bajo el término "Evaluación de la Calidad" ó Quality Assessment.

Hay que plantearse, algo importante ¿Por qué es necesario el Control de Calidad?, ¿Por qué es necesaria la calidad?

Para responder a ello hay que retroceder unos años, ver la evolución histórica (muy brevemente) y decidir si realmente el gasto inicial de fondos (a veces grande) que implica necesariamente la Calidad y su Control es necesaria y rentable. No hay que engañarse, controlar, adiestrar al personal, comparar equipos de medida y control, modificar procesos y los esfuerzos de gestión (entre otros) suponen -ó pueden suponer- un alto costo económico que hay que racionalizar y hacer repercutir -sin exageración- en el producto final.

Véase, primero, la evolución histórica y la justificación para, luego, hacer unos sencillos balances económicos.

3.1.- EVOLUCION HISTORICA.

Es bastante probable que la concepción de la calidad tal y como hoy se conoce, surgiese en 1736 cuando en Virginia (EEUU) se reglamentó la venta de fármacos mediante una ley que puede considerarse el primer paso en el control sanitario del medicamento (SABATER y VILUMARA, 1988) y que en 1813 se amplió a la distribución y suministro de vacunas. Un hito histórico en este contexto es la creación en 1906 de la Food and Drug Administration (FDA) en EEUU. Esta rama de la administración americana surgió debido a unas alteraciones observadas en alimentos envasados que provocó en 1902 varias muertes.

La primera vez que aparece publicado un escrito con el término "Control de Calidad" en el título parece haber sido realizado por G.S. Radford: "The Control of Quality" en Industrial Management, 1917, Vol 54, pp 100. El primer libro sobre el tema es probablemente el de Radford, llamado "The Control of Quality Manufacturing" (The Ronald Press Company, New York, 1922) (JURAN et al, 1962).

También en EEUU, el presidente Roosevelt firma el 25 de Junio de 1938 un Acta por la cual se regulaban con mayor firmeza la seguridad de los medicamentos.

Estos balbuceantes pasos de la administración e industrias del momento definen y son definidas por la concepción llámesele "antigua" de la Calidad, del Control de Calidad. Efectivamente, los primeros modos de CC (UNION CARBIDE, 1987; KATEMAN y PIPERS, 1981; SABATER y VILUMARA, 1988; MARTINEZ GARCIA, 1988) se limitaban a controlar el producto a la salida de la cadena de producción. Así el concepto (filosofía) de "Control" se aplicaba haciéndose eco tan sólo del aspecto "negativo": la inspección; limitándose al área de materias primas, a algunos procesos productivos (sobre todo en industrias relacionadas con la alimentación o salud y siempre por cuestiones de "ética"). Más recientemente se llega a la auditoría del producto final terminado. Evidentemente, este sistema es, al menos, altamente preocupante desde el punto de vista de la gestión productiva y de rentabilidad.

En primer lugar (PEÑA y PRAT, 1986), se produce un excesivo intervalo de tiempo entre la detección del problema y el ajuste del proceso, durante ese tiempo se fabrica producto defectuoso, que debe ser destruido o reciclado (comienzan las pérdidas y costos). Este retraso hace más difícil la identificación de las causas que motivan los problemas de calidad con lo que el producto puede seguir defectuoso o incluso hacer una parada de planta (con altísimos costos).

En segundo lugar, esta forma de operar crea la falsa imagen de que la calidad depende de la inspección y no del proceso de fabricación. Lo cual es radicalmente falso; la inspección sólo ve lo que se produce. A lo sumo, se lograría evitar la salida al mercado de producto defectuoso pero la inspección no evitará los fallos.

En tercer lugar, el sistema anterior no aporta ninguna información acerca de problemas de calidad del producto ni del servicio ofrecido. No es de extrañar, pues, que se acompañe de un alto incremento de los costos que puede llegar a un 30% de la cifra de ventas. (ROTGER, 1992; LESTER et al, 1989; DOMINGUEZ MACHUCA, 1991). Un sencillo esquema de la concepción errónea del Control de Calidad se ofrece en la Figura 5.

Puestas así las cosas, es patente que algo debió de haber sucedido para que el reticente y clásico mundo de la industria y sus más altos dignatarios se moviesen (OUCHI, 1985). Y, efectivamente, ocurrió.

En 1908, W.S.Gosset (de pseudónimo "Student") (BAUER, 1974) publicó un método para calcular los límites de confianza o probabilidades de un número finito de determinaciones analíticas. Introdujo el concepto de factor (t de Student) que es una función del nivel de probabilidad deseado en relación al número de replicados realizados en la serie.

Un gran avance, también como el anterior enfocado al Control de Calidad y con repercusiones en la producción fue la introducción en 1931 de las cartas de control, de Shewhart. A partir de 1940 comienzan a aparecer un elevado número de publicaciones

relacionadas con el control estadístico en la Química Analítica.

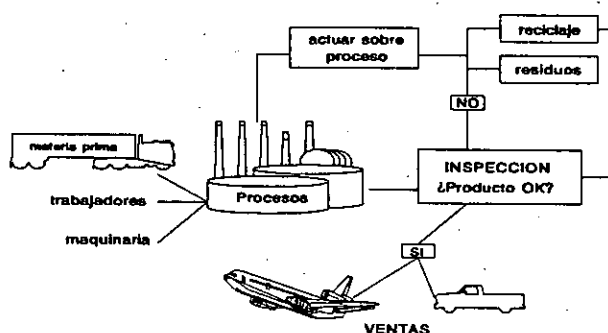


Figura 5: Concepción errónea del Control de Calidad

Estos tres hechos hicieron avanzar el control en el laboratorio analítico y la planta productiva. Pero la pregunta sigue ahí, ¿qué fue lo que movió a los altos dirigentes de la industria a cambiar?

La respuesta hay que buscarla en Japón. Puede parecer curioso, pero se acepta por todos los investigadores en temas de calidad. Para entenderlo veamos las palabras de una poderosa multinacional: Union Carbide Corp. (UNION CARBIDE, 1987; UNION CARBIDE, 1988) y del Ministerio de Industria y Energía español (PEÑA y PRAT, 1986):

1.- Unión Carbide: «¿Por qué es necesaria la mejora de la calidad?

- ▶ Porque las exigencias del cliente van aumentando.
- ▶ Los competidores nacionales son cada vez más fuertes.
- ▶ Los competidores exteriores ofrecen productos de alta calidad. Pero además, el éxito de los japoneses produciendo alta calidad a bajo costo ha creado un nuevo imperativo par la empresa: O se mejora la calidad o se pierde mercado.»

2.- El Ministerio: «En la década de los '80, los cambios en los mercados internacionales elevan los problemas relacionados con la calidad a un lugar preeminente. Productos de baja calidad o precio excesivo pasarán por situaciones difíciles debido a:

- ▶ La creciente sensibilización de los consumidores por los temas de la calidad y fiabilidad y la saturación de mercados. Esta sensibilización afecta no sólo a productos sino también a los servicios.
- ▶ El aumento espectacular de la competencia a nivel mundial. Las empresas tienden a internacionalizarse y su posible imagen local va sustituyéndose

por otra de calidad intrínseca de sus productos y servicios. El notable incremento de información que los consumidores reciben acerca de productos y servicios existentes en otros países crean necesidades y/o expectativas que no se pueden obviar durante mucho tiempo con la utilización de políticas proteccionistas.

- La aceleración en la disminución del ciclo de vida de muchos productos destaca la necesidad de innovación y diseño constante y la necesidad de tener en cuenta los temas de calidad.
- Las actuales tendencias hacia la automatización y robotización acentúan la inimportancia de los problemas de calidad. Para que la robotización sea eficiente exige altos niveles de calidad.»

Así pues, la única forma de sobrevivir es adaptarse; y, en estos momentos, adaptarse significa implantar Programas de Calidad y Sistemas de CC. En todos ellos, en sus diversas modalidades, la filosofía es radicalmente opuesta a la antes planteada. En la clásica, se inspeccionaba; en la actualidad se busca prevenir, estudiar, mejorar continuamente y evitar problemas.

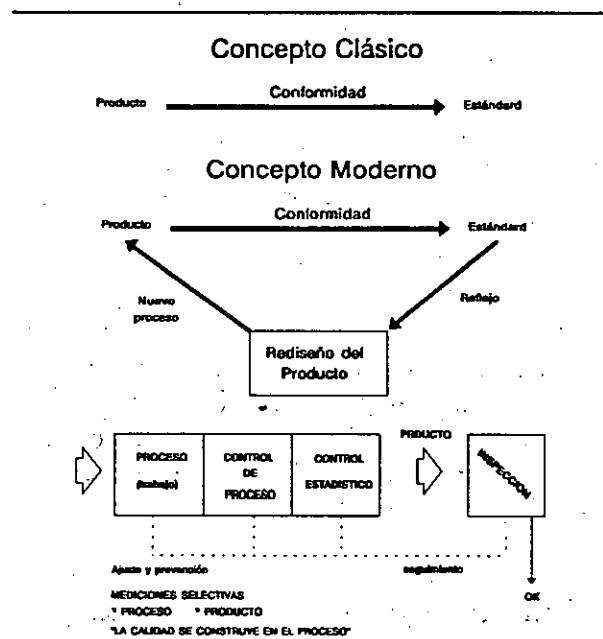


Figura 6: Concepción actual de Control de Calidad en oposición al concepto clásico

El CC actual pone énfasis en satisfacer las necesidades y expectativas del consumidor, concepto más amplio que el de cumplir normas o especificaciones nacionales o

internacionales, lo que se aprecia perfectamente en la Figura 6.

La filosofía base está absolutamente clara para los gestores japoneses. No tanto para los occidentales aunque en EEUU se ha producido un fuerte resurgir de los temas relacionados con la calidad (HERTZ, 1988; NADKARNI, 1993; AUBREY, 1994). Para Ishikawa (ISHIKAWA, 1994) el CC debe buscar los siguientes objetivos:

- 1.- Fortalecer la base económica de un país y permitir la exportación
- 2.- Establecer una tecnología fiable y permitir su transferencia a otros países
- 3.- Asegurar un cimiento sólido para el futuro
- 4.- Permitir que las empresas compartan sus beneficios con consumidores y empleados

3.2- EVOLUCION CONCEPTUAL DEL CONTROL DE CALIDAD.

Lógicamente corre pareja con la de la idea de la Calidad que antes se ilustró mediante supuestos protagonistas. Aún así es bueno tratar de identificar distintos estadios y sus implicaciones:

- 1.- Artesanalmente la calidad es intuitiva, los "buenos" artesanos se sienten orgullosos del buen hacer del producto que sale de sus manos. No hay más normas ni más reglas que las que emanan de su trabajo y experiencia personal. La transmisión es oral y no hay especificaciones ni reglas escritas. La producción es mínima y puede afirmarse que no hay mayor Control de Calidad que el orgullo del artesano y la aceptación de su entorno.
- 2.- En los S.XIII y S.XIV aparecen en Europa ciertas normas rudimentarias relacionadas con la seguridad y salud humanas (GIMENEZ, 1986) que penalizaban a los que las incumplían y pueden considerarse los primeros conatos de normas de calidad, iniciándose en los siglos XIV al XVIII las normas preventivas para evitar el mal resultado de los errores. Se extienden a la regulación de la calidad de los materiales costosos que deberían ser duraderos y que eran usados por joyeros, tejedores y otros gremios.
- 3.- La revolución industrial y el taylorismo llevan a la fabricación en masa que exige la existencia de normas de calidad y la fabricación dentro de tolerancias, lo que conduce a la creación de órganos de control para evitar la llegada a las cadenas de montaje de piezas defectuosas que impedirían el ensamble. Nacen los departamentos de Control de Calidad que se desarrollan durante la primera parte del siglo XX. Establecen sus propias normas y Manuales de Calidad y su misión es la de aceptar los productos que están dentro de las normas establecidas y rechazar el resto. En los primeros años se recurría a un simple control de materias primas, producto acabado y, a veces, de algún proceso. Esta etapa durará hasta los años 1960.

- 4.- Un paso adelante se dió cuando la industria se concienza de la necesidad de evitar los problemas durante la fabricación (hacia la segunda mitad del S.XX). Se pasa de la auditoría de producto final al estudio de capacidad y control de procesos para prevenir la aparición de producto defectuoso. Este era el objetivo del Control de Calidad en la década de los '70: demostrar documentalmente al cliente la capacidad para suministrar productos conforme a especificaciones. Se trata de la etapa del control estadístico (GIMENEZ, 1986).
- 5.- El siguiente estadio consistió en establecer un sistema de Aseguramiento de Calidad (SAC) basado en un sistema planificado, sistemático y documentado de actividades cuyo propósito es ofrecer una garantía de que el programa de Control de Calidad es efectivo en cualquier momento. También recibe el nombre de "Garantía de la Calidad". Este término tiene una antigüedad de 10-15 años. De hecho, la primera guía que define este término es la "Orange Guide" británica de 1977 (SABATER y VILUMARA, 1988) como *«la suma total de las disposiciones formales que se formulan con la finalidad de asegurar que la calidad de los productos corresponde al uso a que se les destina. Consiste en las normas correctas de fabricación con factores adicionales no incluidos en esta guía (p.e., diseño original del producto y su desarrollo)»*.

Un esquema que permite contemplar el avance que supone esta definición se presenta en la Figura 7, (adaptada de SABATER y VILUMARA, 1988).

- 6.- La "Calidad Total" puede definirse como el Control de Calidad en el concepto de Aseguramiento de la Calidad extendido a toda la actividad empresarial (ventas, management, personal, servicios, propaganda, ...) para conseguir la filosofía de "cero defectos", necesaria para el desarrollo de la era espacial. Es un estado que requiere tener o haber pasado por el anterior punto. A.V. Feigenbaum (FEIGEMBAUM, 1990) la define como "un sistema efectivo para integrar los esfuerzos que, en el desarrollo, mantenimiento y mejora de la calidad, realizan los diversos grupos de una organización, de modo que sea posible alcanzar los niveles más económicos en marketing, ingeniería, producción y servicios que permitan la satisfacción del cliente".

La idea de Calidad Total también se engloba en las expresiones de "excelencia en la fabricación" y la llamada "Calidad Integrada en la Empresa" o Company Wide Quality Control (GALGANO, 1993) en la que la filosofía de la calidad y su control está difundida dentro de la compañía como *"alma mater"* de la misma, que se desarrolla en Japón en los años '70, siendo la causa principal que ha llevado a la industria nipona al alto grado de calidad y eficacia, con bajos costos, que la califica actualmente. Típicamente funcionan con base en los Círculos de Calidad (MUÑOZ, 1985) y la Casa de la Calidad (HAUSER y CLAUSING, 1988). *Grosso modo*, puede afirmarse que es la versión japonesa de la filosofía de la Calidad Total.

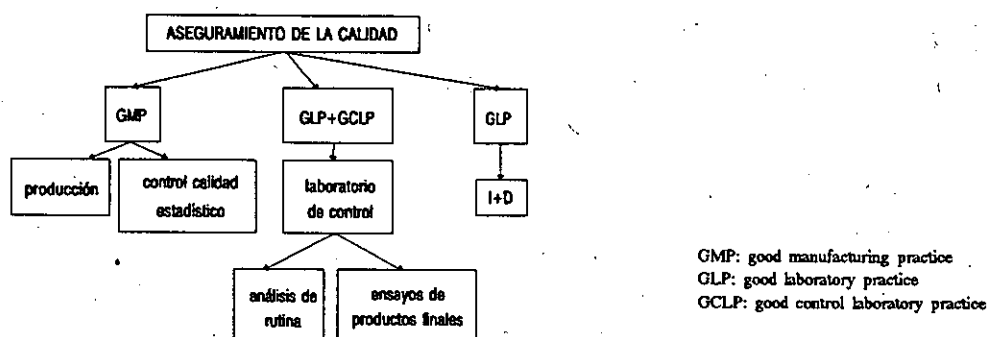


Figura 7: Avance en las implicaciones de Calidad

Las Figuras 8 y 9 (la figura 9 tomada de FEIGEMBAUM, 1990) resumen las ideas presentadas. La conclusión resulta evidente.

A partir de este momento, en esta Memoria, cuando se mencione "Control de Calidad" (CC) se estará tomando la moderna concepción en la que, como mínimo, se implicará Aseguramiento de la Calidad (SAC).

Las Tablas 1 y 2 recogen sucintamente la evolución en la filosofía del control de la Calidad y la normativa aplicable (PEREZ CASTILLO, 1989; MARTINEZ VIGIL et al, 1993; VALCARCEL FONTAO, 1993).

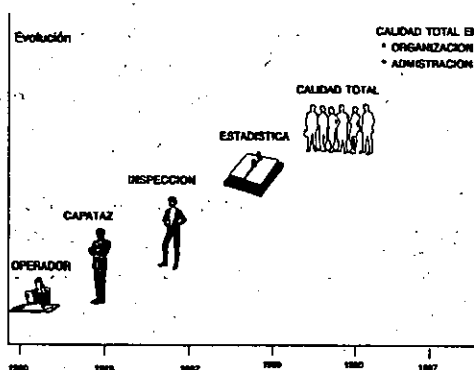


Figura 8: Hacia la Calidad Total

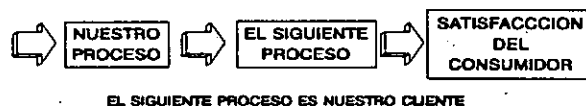


Figura 9: Hacia la Calidad orientada al cliente

Tabla I: Evolución y ámbito de aplicación de la normativa de Calidad





Epoca	Tipo Normativa	Emisor	Aplicación
antes 1908	no hay o es particular	particular	particular
1908	Shewhart crea las cartas de control	particular	particular
1950	MIL-Q-9858	Depto. Defensa EEUU	
1962	NPC-200-2 "Quality Program Provisions for Space System Contractors"	NASA	
1969	"General Design criteria for Nuclear Power Plants"	Atomic Energy Commission USA / NRC	
1975-1987	Distintas normas aplicables a la industria nuclear	ANSI / ASME / OTAN	
1988	PECAL 1 a 4, Normas de Calidad	Ministerio Defensa Español	
1989-1995	Serie ISO 9000	ISO / EN / UNE	

Tabla II: Evolución del concepto de Calidad

Año	Calidad es	Función	Actividad	Enfoque al
50	un lujo	inspección	calidad de concordancia	operario
60	un costo	control de calidad	costes de calidad	especialista en CC
70	un instrumento de venta	garantía de calidad del producto	calidad corporativa	gestión interna de calidad
80	un instrumento de beneficio	gestión total de la calidad de producto o servicio	integración desde proveedor a cliente	integración interna
90	un tema estratégico	la calidad como estrategia	globalización e integración en la Alta Dirección	integración al mercado

Concepción clásica		Nuevos planteamientos
política básica	controlar la calidad	fabricar la calidad
nivel de calidad	existe un nivel óptimo	la mejora de la calidad es un proceso que no tiene fin
fase importante de gestión	inspección	prevención
objeto de la gestión	producto	proceso y diseño
objeto de la calidad	calidad estricta	fiabilidad, durabilidad, servicio post-venta, garantías, etc.
ámbito de la calidad	calidad técnica	calidad comercial
enfoque	formalista	sustantivo
actitud estratégica	negativa	positiva
quién define la calidad	los expertos	los clientes
cliente considerado	cliente medio	cliente segmentado
análisis de rentabilidad	centrado en costes	incluye ingresos
quién gestiona la calidad	los inspectores	toda la plantilla
gestión	unidepartamental	multidepartamental
plantilla involucrada	trabajo manual	trabajo intelectual
estilo directivo	impositivo	participativo

4.- EL COSTE DE LA CALIDAD. ASPECTOS ECONOMICOS DEL CONTROL DE CALIDAD Y DEL LABORATORIO.

Desde el inicio de la industrialización hasta 1945, dos países ostentaron el liderazgo de la calidad en el mundo: Inglaterra (p.e., paños de Manchester) y Alemania (p.e., productos ópticos y fotográficos de Zeiss). Tras la Segunda Guerra Mundial el concepto de Calidad fue desplazándose a EEUU: «Made in USA» era símbolo de modernidad y esperanza de calidad. Desde 1970 y, definitivamente, desde 1980 se produce una decantación por los productos japoneses. Hoy, para muchas personas, «Made in Japan» significa calidad.

Además, se ha producido una amplia divulgación y aceptación de los productos de alta calidad por parte del mercado. En consecuencia, fabricar calidad debe ser un "gran negocio" dado que esta calidad genera demanda y el consumidor paga el precio (PALOM, 1985).

Como ya se indicó en páginas anteriores, el Control de Calidad cuesta dinero. Esto hay que aceptarlo como algo inherente al propio sistema *per se*. Entonces ¿cómo se afirma que el futuro y el desarrollo está en la Calidad? ¿Acaso se pretende la bancarrota? Evidentemente, no. Lo que sucede es que hay que considerar más parámetros que el gasto directo.

En el epígrafe 3.1 de este capítulo se cita que en la concepción antigua de la calidad, los costos asociados a las pérdidas (productos defectuosos, reciclos, deshecho de materiales, tiempo laboral perdido, etc) se estiman entre un 10 y un 30%.

Tal como se ha planteado actualmente la filosofía de CC en la compañía y como se describirá en el Capítulo II con respecto al CC en el Laboratorio, es inminente la necesidad de adquirir equipos, implantar metodologías, comprar materiales de referencia, mantener los equipos instrumentales, formar al personal, etc. Motivo por el que muchos gestores consideraban al laboratorio sólo en el capítulo de gastos (ANALYSIS EUROPA, 1994; DERMOT, 1994; HALLIDAY, 1995) olvidando sus otros beneficios.

A continuación se intentará demostrar sin llegar a estudios econométricos profundos, que el laboratorio y el SAC no sólo no son un "pozo sin fondo" sino que contribuyen a las ganancias y mejora del producto de una compañía, sea cual sea.

Antes de entrar en los costos es preciso tener en cuenta el grado de calidad que se desea ofertar y producir. Algunas compañías están cometiendo grandes errores porque distorsionan el concepto de calidad (PALOM, 1985). Confunden "calidad" con "producto excelso". La calidad que hay que fabricar está en función del uso y del valor que le concede el usuario. Una cámara de video Sony tiene calidad y precio alto. Un bolígrafo BIC ó una hoja Gillette tienen alta calidad pero precio bajo. La elección es definir siempre la calidad en función del uso, el valor y la utilidad que tiene el producto ó servicio para el cliente. Ofertar más hace que el producto resultante soporte unos costes que no está dispuesto a pagar el consumidor. Un traje fabricado en una cadena de confección puede tener más calidad que otro fabricado a medida pero que tenga los botones prendidos de un hilo, ojales sin rematar, hilos sobrantes, etc.

Además, recientemente, se observa una discusión en torno a la adecuación y/o utilidad de las normas ISO-9000 cuando lo único que se busca es una certificación "sobre el papel" y no real. En este sentido, Simon (SIMON y HOES, 1994) lo resume diciendo que el disponer de un SAC según ISO-9000 no asegura la Calidad (Total) del producto o servicio. Desde este punto de vista el SAC es caro y poco útil.

Un primer parámetro a calcular para conocer el costo de la no calidad (se habla del "iceberg de la no calidad") (ZARRABEITIA, 1988; HARRINGTON, 1990) es la determinación aproximada del costo de los errores.

En cuanto una empresa se plantea cuánto le cuesta reciclar ó eliminar producto no apto, puede obtener datos numéricos con una cierta facilidad y que le indicarán la necesidad de mejorar su calidad. Este cálculo es relativamente fácil. El problema está en cuantificar cuestiones tales como: ¿cuál es el costo de fabricar en cada lote un 10 ó un 20% más de calidad para asegurar que este lote pasará por el "control de calidad"? ¿cuáles son los costes de materias primas compradas en exceso en función de la baja calidad tolerada? ¿cuáles son los costes derivados de clientes descontentos ó perdidos porque vendemos calidad estadística y a ellos les ha tocado la parte negativa?. Para una empresa de transportes, ¿cuál es el coste del trato arrogante de los empleados respecto al cliente? ¿cuál es el coste de conducir a los pasajeros como rebaños en plataformas de acceso? ¿cuál es el coste por falta de puntualidad? ¿cuál es el costo de producir columnas cromatográficas inadecuadas?

En un mercado competitivo es la pérdida de la compañía. En un mercado sin competencia es la agresividad del usuario -nunca cliente- frente a la empresa. Es posible que estas pérdidas sean inicialmente poco perceptibles pero, a la larga, traerán como consecuencia una posición insostenible para la compañía en el mercado. Muchas veces se escucha "no se puede depender /fiar de esta compañía". Ese es un mal y grave presagio; sobre todo si los productos afectan al confort y/o seguridad humanas. Este peligro puede estar muy presente incluso en empresas que hacen fuertes inversiones en I+D que producen artículos "únicos" ó un número limitado de productos de alta tecnología (ZARRABEITIA, 1988), tales fueron las causas de los grandes baches de compañías como IBM e ITT en los años 80 (FONS, 1995).

Todos estos costos no inmediatos son mucho más altos de lo que se percibe numéricamente.

La definición de Ishikawa respecto al CC es concluyente (ISHIKAWA, 1994; PALOM, 1985): *«Practicar control de calidad es desarrollar, diseñar, producir y servir un producto de calidad el cual sea lo más económico, útil y siempre satisfactorio para el cliente. La calidad no se controla, se fabrica»*

Es importante tener en cuenta que los costos de fallos de calidad se pueden desglosar en:

- Costos debidos a fallos internos
- Costos debidos a fallos externos

Así el porcentaje de los costos de fallos internos sobre los costos programados para la mano de obra directa, en muchas plantas refleja la evidencia alarmante del efecto de

un mal control durante su fabricación (en cuyo capítulo podría incluirse el mal funcionamiento del laboratorio). Estas pérdidas internas, integradas por costos de desperdicios, costos de reciclado del material, inadecuado mantenimiento y/o uso de equipos de procesamiento, robots de ensamble, hornos, datos defectuosos del laboratorio, etc. puede alcanzar proporciones de hasta un 20-40% la cifra de ventas (FEIGEMBAUM, 1990). La opinión industrial actual tiende a reconocer que esto se debe a un control deficiente. Acerca de este punto, no es fácil disponer de datos fiables y varían mucho de unos autores a otros y (lo que es más crítico) de unos sectores a otros.

Se estima que en Francia los fallos suponen un 9.7% del valor añadido (IVA); en Gran Bretaña se estima en un 9.5 del PIB (ZARRABEITIA, 1988).

Por otra parte, un control deficiente de la calidad durante la fabricación causará problemas financieros de manera más ardua que estas pérdidas y/o reclamaciones. Podrán "aparecer" costos para hacer segundas operaciones "para estar más seguros"; parálisis de procesos productivos, para ajustar el producto, añadir nuevas corrientes de alimentación para mejorar la mezcla, producir más calidad para que pase la inspección del laboratorio, etc. Puede que de manera "informal" se conmine a la fabricación de "un pequeño porcentaje más de calidad para cubrir posibles rechazos".

Los fallos externos se presentan como más penosos, sobre todo cuando el material insatisfactorio llega al cliente. Como resultado se tienen numerosas reclamaciones y pérdida financiera inmediata por quejas. De hecho Taguchi plantea una definición cuantitativa de la calidad como *"la mínima pérdida que el producto ocasiona a la sociedad desde que es embarcado"*. Estudiemos los esquemas de las Figuras 10 y 11 (JURAN et al, 1962; ANDRADE et al, 1993).

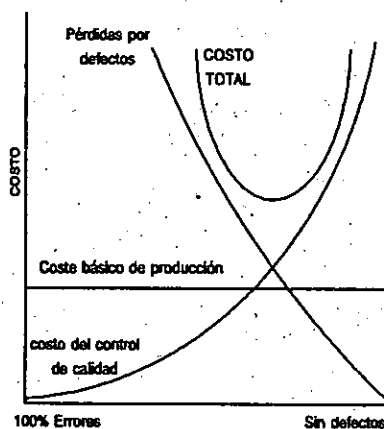


Figura 10: Gráfico de costos de la calidad de Juran

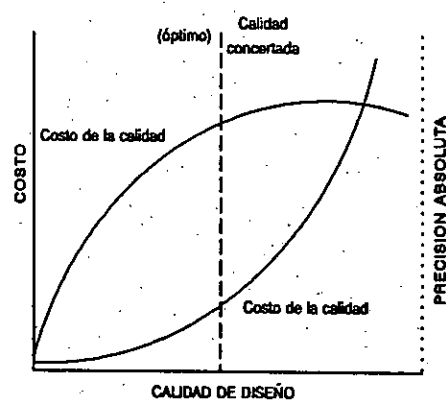


Figura 11: Análisis de costos según el MINER español

En el primero de ellos (Gráfica de costos de JURAN (JURAN et al, 1962)), Figura 10, se concluye que si no hay Control de Calidad, los costos asociados a él son, evidentemente, cero. Pero los costos asociados a las pérdidas por rechazo, pérdida de mercado, y otros pueden ser enormes. Al ir mejorando la calidad ofrecida mediante el CC, aumentan sus costos asociados pero disminuyen los asociados a pérdidas y productos defectuosos. Llega así un momento, al sumar ambas gráficas, que se obtiene un mínimo en el cual se equilibran los costos por calidad y los beneficios obtenidos (= no pérdidas). A partir de ese momento, el Laboratorio y el SAC son rentables.

Tampoco debe olvidarse que el CC lleva asociado un más profundo conocimiento del sistema productivo (PEÑA y PRAT, 1986; UNION CARBIDE, 1988), lo que resulta ser beneficioso. La Figura 11 permite obtener conclusiones análogas.

Juran habla de perfección en la calidad y Kateman (KATEMAN y PIJPERS, 1981) de "mensurabilidad". Son conceptos similares pero conviene analizar el segundo por no ser tan intuitivo.

Para ello se introduce la "controlabilidad". Dado que el propósito del Control es disminuir la varianza (variabilidad, fluctuaciones, ...) del proceso, el parámetro que describe el éxito ó el máximo éxito alcanzable por la acción de Control (p.e., si hay que disminuir la presión de la torre de destilación a vacío) está basado en la disminución de la varianza. El factor de controlabilidad r se puede definir como sigue:

$$r^2 = \frac{\sigma_x^2 - \sigma_{\min}^2}{\sigma_x^2} = 1 - \left(\frac{\sigma_{\min}}{\sigma_x} \right)^2$$

En donde:

σ_x^2 es la varianza del proceso antes de la acción de control y

σ_{\min}^2 es la varianza del proceso después de la acción de control. Un factor de $r = 1$ indica que la variación del proceso se ha eliminado totalmente y el control ha sido 100% satisfactorio. Un factor de $r=0$ indica que no ha ocurrido ninguna disminución. La controlabilidad queda determinada por varios factores, algunos relacionados con los mecanismos de control, otros relacionados con el sistema de medida empleado (proceso analítico) y todos aquellos que estén relacionados con el proceso a ser controlado. De acuerdo con Kateman (KATEMAN y PIJPERS, 1981; KATEMAN y BUYDENS, 1993) y Massart (MASSART et al, 1988) el factor de controlabilidad, r , puede ser dividido en dos partes, una relacionada con el control r_p y otra con la medida m , así:

$$r = r_p * m$$

Para los propósitos del Laboratorio sólo interesa m ya que éste afecta a la medida. El factor m describe la influencia del sistema de medida en el control. Cuando la acción

de control es perfecta, $r_p=1$ y, en tal caso, m determina el máximo valor obtenible de r . Así:

$$m = \exp \left(\frac{-(D + \frac{A}{2} + \frac{G}{3})}{T_x} \right) * \left[1 - \frac{\sigma_a \sqrt{T_c}}{\sigma_x \sqrt{T_x}} \right]$$

Donde:

A = distancia entre muestras = $1/f$; f = frecuencia de muestreo

G = tamaño de muestra

T_x = constante de tiempo (factor de correlación) del proceso

T_c = constante de tiempo del sistema de medida.

σ_a^2 = varianza del método de medida

σ_x^2 = varianza del proceso

Resulta claro, pues, que cuanto menor sea la distancia entre muestras (mayor f), más adecuado el tamaño de muestra, más pequeño el factor de correlación del proceso y medida, mayor es m y mejor es la corrección, mejor es la mensurabilidad (ver Figura 12) (KATEMAN y PIPERS, 1981). Cuanto mejor es la mensurabilidad, es cierto que aumentan los costos de Control de Calidad asociados al laboratorio (reactivos, aparatos, etc.) pero se ve claramente una gran disminución en los costos globales del proceso y pérdidas por mala calidad. El gran problema está en calcular T_x y T_c ya que son muy difíciles de conseguir.

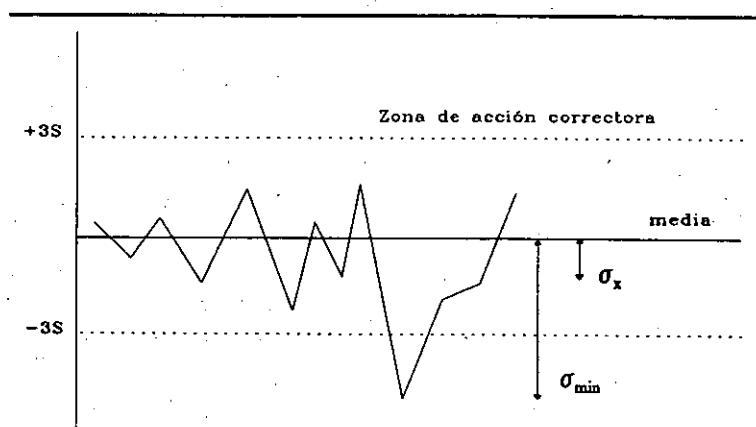


Figura 12: Concepto de controlabilidad para Kateman (ver texto).

Relacionado con el laboratorio como "fuente de gastos", editoriales de Analysis Europa (ANALYSIS EUROPA, 1994) y Dermot (DERMOT, 1994) relatan la experiencia de algunas empresas que quisieron reducir gastos mediante el sacrificio de sus

laboratorios. Como cabía esperar, la rectificación hubo de ser inmediata. La alternativa (subcontratación y laboratorios externos) es impensable en una empresa química.

Otro tipo de balance económico es el presentado en la Figura 13 que corresponde al razonamiento del Ministerio de Industria y Energía (PEÑA y PRAT, 1986; ANDRADE et al, 1993) que sigue las ideas de la función de pérdida de Taguchi (DOMINGUEZ MACHUCA, 1991; MARTINEZ VIGIL et al, 1993).

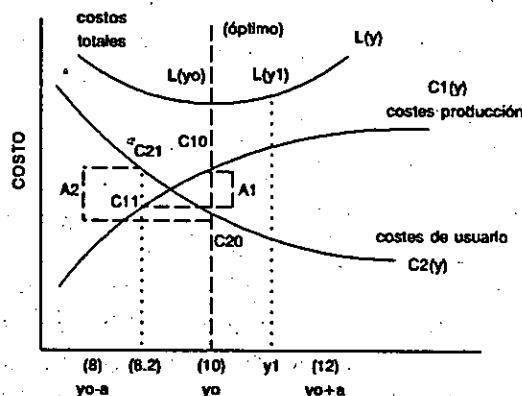


Figura 13: Análisis de costos de la calidad para fabricante y usuario según el MINER español

Sea y una característica de calidad de un cierto producto; tanto los costes de producción como el coste que dicho producto provoca a la sociedad una vez en servicio dependerá de y . Esta dependencia puede ser del tipo recogido en la Figura 13. En ella se expresa que al aumentar y , aumentan los costos de producción, como indica la curva $C_1(y)$; mientras que al disminuir y el producto será de peor calidad lo que ocasionará un coste al usuario, que aumentará al disminuir la calidad y como refleja la curva $C_2(y)$. La curva $L(y) = C_1(y) + C_2(y)$ integra ambos costes. El valor de y que minimiza $L(y)$ debe ser el valor objetivo ó calidad de diseño; llamemos y_0 a dicho valor.

Supongamos ahora que y tiene como especificaciones $y_0 \pm a$ (p.ej. 10 ± 2 mm).

Si el fabricante consiguiese mejorar su proceso produciendo todas las unidades dentro de un intervalo de ± 0.2 mm y lo centrase en 8.2 mm en lugar de estar en el valor nominal y_0 su producto estaría en 8.2 ± 0.2 mm y, por tanto, dentro de especificaciones pero con un producto de mala calidad. En efecto, el beneficio del fabricante es el ahorro:

A_1 = costo de producción si fabrica en y_0 (C_{10}) - coste de producción en 8.2 mm (C_{11}).

Pero el usuario tiene un mayor coste asociado a la peor calidad, en efecto, el incremento de coste para el usuario es:

A_2 = coste por peor calidad en 8.2 (C_{21}) - coste por calidad en y_0 (C_{20})

Dado que $A_2 > A_1$, los beneficios a corto plazo del fabricante son menores que los costes creados al usuario. Pudiera suceder que a largo plazo haya de soportar una pérdida de mercado con un coste mucho mayor que el beneficio obtenido al corto. De acuerdo con esta concepción es, pues, importante que la calidad de diseño sea siempre y . Todo producto cuya característica de calidad sea y_1 diferente de y_0 producirá un costo $L(y_1)$ mayor que $L(y_0)$. Desde este punto de vista interesa que el valor de y en todas las unidades fabricadas sea lo más próximo posible a y_0 . Este concepto es el de calidad de concordancia. Cuanto mayor sea la distancia $(y_1 - y_0)^2$ mayores serán las pérdidas que el producto provoca en conjunto y , en consecuencia, menor es la calidad.

Aproximadamente, $L(y_1) - L(y_0) = k (y_1 - y_0)^2$, es decir, el coste total diferencial es proporcional al cuadrado de la distancia ó diferencia entre y_1 e y_0 . Puede establecerse en términos de costos totales lo siguiente:

Coste incremental por producir una unidad con valor $y_1 = k (y_1 - y_0)^2$

Coste incremental por producir una unidad con valor $y_2 = k (y_2 - y_0)^2$

Coste incremental por producir una unidad con valor $y_i = k (y_i - y_0)^2$

$$\text{Coste incremental promedio de las unidades producidas} = k \left[\frac{\sum (y_i - y_0)^2}{n} \right] = k\sigma^2$$

Así la mejora de un proceso por medio del C.C. (desde el punto de vista estadístico) tiene como finalidad primordial la reducción de la varianza del proceso; por tanto, la mejora de la calidad de concordancia.

Al aumentar la calidad, en general; los costos aumentan pero el esfuerzo preventivo del C.C. en su nueva concepción hace mejorar la calidad de concordancia y así disminuir los costos por productos defectuosos tanto internos (deshechos, reprocesados,...) como externos (gastos de garantías, reparaciones,...). Empíricamente, se ha demostrado que el coste adicional en prevención es menor que los beneficios derivados del ahorro de costes internos y externos por mala calidad.

Esto pone otra vez de manifiesto que la calidad no sólo es asunto del Laboratorio ó departamento específico, es una filosofía mayor, es la buena comunicación a nivel interdepartamental, de gestión, previsión, organización, etc.

Este análisis es muy similar al antes descrito de la función de costos de Juran (ver Figura 10) y ambos propugnan que para cada producto existe un nivel óptimo de calidad. Son esquemas ampliamente aceptados pero a los que deben hacerse algunas puntualizaciones (DOMINGUEZ MACHUCA, 1991; ROTGER, 1992; MARTINEZ VIGIL et al, 1993):

- 1.- Aunque es relativamente fácil conocer los costos de producción, es mucho más difícil evaluar los costos producidos al cliente por mala calidad o incluso saber qué parte de las pérdidas que se tengan son debidas a la calidad ofrecida.
- 2.- La curva creciente atribuida a costos del CC no es estática, sino que irá disminuyendo a medida que transcurre el tiempo y la calidad de la compañía va mejorando (Figura 14) ya que se requiere menor inspección, se corrigen fallos, etc.
- 3.- Por el mismo razonamiento, las pérdidas debidas a defectos van disminuyendo al ganar en calidad
- 4.- Muchas veces es imposible alcanzar calidad 100%, por lo que más que hablar de costos asintóticos, se deberá establecer un tope (Calidad programada o concertada) para los costos controlables asignados a la Calidad (ver Figura 15).

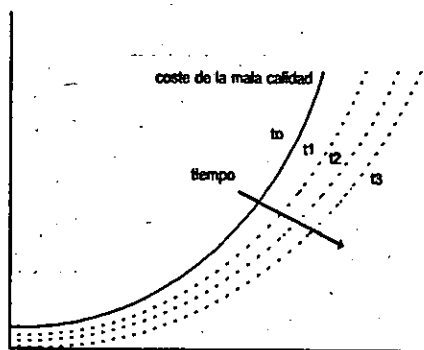


Figura 14: Evolución de los costos de calidad con el tiempo

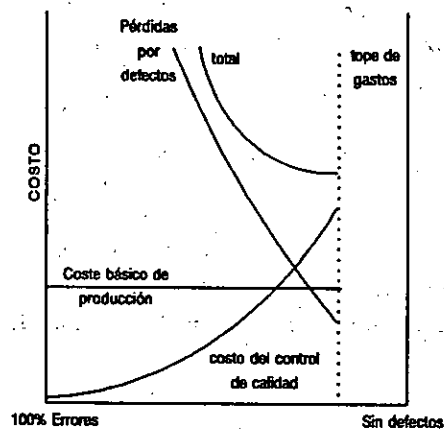


Figura 15: No se puede llegar a calidad 100%, existen límites prácticos

Un desglose de los tópicos que se pueden considerar en un análisis de costos de calidad según grandes bloques es (ROTGER, 1992) el presentado en la Figura 16. En ella el concepto "Madurez de Calidad" significa extensión en la aplicación del SAC.

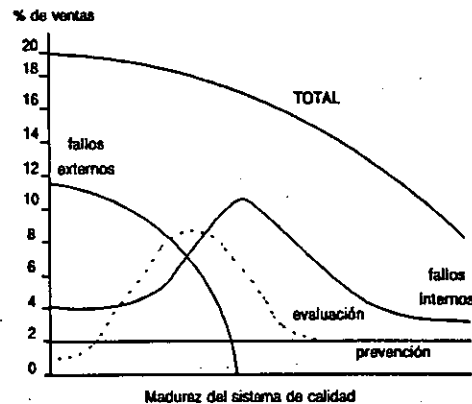


Figura 16: Costes acumulativos de la Calidad

Pero es que, además, el coste de la calidad no puede calcularse sólo mediante índices de rechazo ó aceptación (PALOM, 1985). En una primera aproximación hay que tomar los costes visibles y directos de la calidad (ya se señaló que los no cuantificables son muy importantes y deben hacer meditar):

- Personas en el proceso y coste total
- Rechazos y costo total
- Devoluciones y costo total
- Exceso de stocks y coste total
- Obsoletos
- Reparaciones

Por ejemplo, Hewlett-Packard (PALOM, 1985) descubrió que su coste de calidad es: un 20% de las ventas ó un 25% de los activos fijos ó un 25% del personal y Millipore Corp. invierte anualmente un 8% de su volumen bruto de ventas en I+D (MILLIPORE, 1991), incluyendo aquí CC.

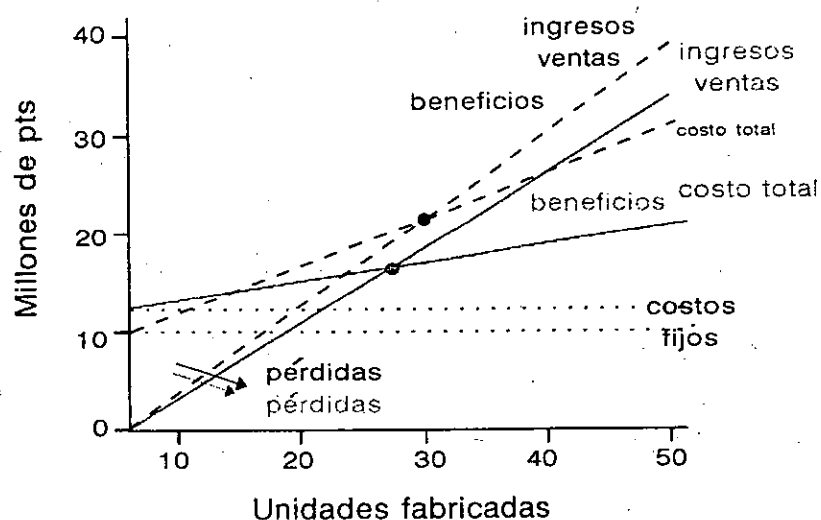
Philip Crosby (GIMENEZ, 1986) autor y consultor americano especializado en calidad, cita cifras significativas: desde 1967 a 1976 el coste de la calidad de ITT se redujo en una cantidad del orden de un 5% de las ventas. Se logran ahorros en la misma compañía de 328 millones de dólares en 1975 y 550 millones en 1976.

Estas cifras dan pie para comentar un balance típico macroeconómico que demuestra que a pesar de que la calidad provoca costos, los beneficios obtenidos son mucho mayores. Es el balance del "punto muerto" (con una idea global aplicable al laboratorio). Puede definirse el "punto muerto" como el volumen de producción a partir

del cual los beneficios superan los costos. Los costos fijos y variables constituyen los costos totales que pueden compararse con los ingresos para encontrar el punto muerto de la compañía (LESTER et al, 1989).

En la Figura 17, el punto muerto anterior al establecimiento de un programa de CC tiene lugar aproximadamente a 3000 unidades de salida al mes. Después de la implementación del programa de Calidad, se llega antes al punto muerto con mayor beneficio potencial. Generalmente, hay que tener en cuenta 3 factores:

- Costos fijos aumentan levemente para cubrir al equipo y actividades del CC
- Costos variables disminuyen al disminuir los defectos, contra-análisis, repeticiones de fabricación y aumentar la productividad
- Normalmente, el volumen de ventas aumentará por tener un producto de más calidad y más vendible.



rojo, indica antes de programa de calidad

verde, indica después de programa de calidad

Figura 17: Análisis del punto muerto que revela la rentabilidad de los programas de Calidad

El beneficio sobre la inversión producida en varios programas de aumento de la calidad puede situarse entre un mínimo de 5 a 1 y un máximo de 10 a 1. Difícilmente se encontrará una inversión más productiva.

Así, los recursos invertidos en estudiar, prevenir e impedir la aparición de fallos suelen proporcionar un retorno sobre la inversión (ROI) entre un 250 y un 1000% y el resultado es que, además de incrementar los beneficios o reducir las pérdidas, la empresa transforma su estructura en más competitiva para el futuro (ZARRABEITIA, 1988). También se observa un mayor porcentaje de ROI (hasta un 38%) a mayor nivel de calidad (ZARRABEITIA, 1988; PEREZ CASTILLO, 1989).

Rooney (ROONEY, 1990) recoge como la creación de un grupo de mejora en una industria fabricante de resinas permitió solucionar problemas acortando en 13 minutos el retraso medio y aumentando las ventas en más de 250.000\$USA/año con una inversión de cero. Un segundo ejemplo indica que un fabricante de pinturas formó un grupo de trabajo que identificó 49 puntos de contaminación en el proceso productivo; como resultado de las acciones de mejora posteriores, se redujo la contaminación en el producto final a la mitad.

La inversión a la hora de establecer una política de Calidad debe hacerse, al menos, en los siguientes puntos:

- 1.- Establecer una auditoría de calidad en todas las zonas de la empresa
- 2.- Descubrir y calcular el coste total de los errores
- 3.- Diseñar un sistema de motivación y formación del personal respecto a la calidad
- 4.- Revisar los puntos críticos de los procesos generadores de errores
- 5.- Si se involucra (no existe otra alternativa) a todas las personas que actúan en los procesos en técnicas de análisis de defectos, tales como círculos de calidad, la inversión mínima en estos círculos es de un 2.5% del tiempo de trabajo directo. La suma de todo ello puede significar un desembolso importante.

Por el otro lado, cuando todo el personal está motivado se hacen bien las cosas a la primera, aumenta la calidad y se produce el "milagro de la productividad", que se trata a continuación (PALOM, 1985).

5.- ¿SON COMPATIBLES CALIDAD Y PRODUCTIVIDAD?

Si bien en el epígrafe anterior se intentó dejar claro que el balance macroeconómico del CC es favorable, hay un tema que no se consideró. Se hará ahora, por su importancia, de forma especial y volverá a hacerse hincapié en el Capítulo III al estudiar los Recursos Humanos.

Se mencionó ya que en cuanto al tema humano de la calidad, los Sistemas de Calidad mejoran las relaciones humanas, pero ¿qué pasa con la productividad? ¿Son los Círculos de Calidad, círculos de tertulia y cotilleo?

Pues bien, toda la bibliografía consultada coincide en afirmar tajantemente que no solo ambos conceptos son totalmente compatibles sino que presentan un alto grado de sinergismo. Se afirma sin lugar a dudas, que las filosofías de calidad incrementan la productividad. Veamos algunas razones:

La calidad puede contemplarse desde dos perspectivas que, por supuesto, van ligadas: la del mercado (competencia, cumplimiento de normativas legales, etc) y la de la productividad (coste para conseguir la calidad y pérdidas por baja calidad) (GOMIS, 1986).

La productividad industrial aumenta dado que aparecen o se potencian modos de hacer y de actuación tales como:

- ▶ La dirección general asume como responsabilidad propia la gestión de la calidad y adquiere la formación necesaria a su nivel.
- ▶ La preocupación básica sobre los costos ligados a la calidad pasa del costo de calidad al costo de la no calidad.
- ▶ La calidad no es una responsabilidad de un departamento, sino de todos y cada uno de los componentes de la empresa (responsabilidad funcional).
- ▶ La base de la calidad no es la inspección, sino el diseño y el proceso; se potencia la búsqueda de soluciones, no las represalias.
- ▶ Formación y entrenamiento desde la dirección hasta los operarios.
- ▶ Fomento de la participación, formación, información y cooperación
- ▶ "Reengineering" o rediseño y reestructuración del proceso productivo para incrementar su eficiencia (ANDRADE y McDOWALL, 1995)

Con la filosofía de hacer bien las cosas a la primera, se produce "el milagro de la productividad" (PALOM, 1985) ya que incrementos de la productividad por persona empleada de un 10% anual es una cota muy modesta pero que fácilmente se logra el primer año. La tendencia es que estas tasas de productividad se consoliden de forma progresiva. En industrias de montaje españolas y en algunos de sus departamentos, junto a la búsqueda del objetivo cero defectos se han conseguido en pocos meses aumentos de la productividad de hasta un 30%.

Según Gomis (GOMIS, 1986), Vicepresidente de la Asociación Española para el Control de la Calidad, «calidad y productividad no son conceptos antagónicos sino complementarios. Para ello se dispone de un conjunto de técnicas modernas ... que deben ser conocidas y aplicadas ...» Idea ésta en la que incide Hertz (HERTZ, 1988) aplicada a los laboratorio químicos.

En un gran laboratorio analítico como podría ser el de una refinería, uno de los principales problemas que se encuentran es el del papeleo. En el modo clásico de operación no es infrecuente que los operarios anoten sus resultados en un "papel" ó los retengan en la memoria antes de anotarlos. Por ello, no es infrecuente el extravío de datos.

Los Sistemas de Aseguramiento de la Calidad obligan a sistematizar todo el proceso de la obtención y anotación de datos de manera que se evita ese mal modo de trabajo. El no "jugar" con los datos permitirá evitar las duplicaciones de ensayos innecesarias, reprocesamiento de muestras, demora en el embarque de productos, etc. Por otra parte, en cuanto se instale un Sistema Informatizado de Gestión del Laboratorio (véase Capítulo IV de esta Memoria) se logra reducir todo el aspecto burocrático a unos mínimos que permiten ahorrar mucho tiempo que será dedicado a mejorar las rutinas de análisis.

Otro hecho destacable es lo poco que gusta (a nadie) rellenar por triplicado ó cuadruplicado informes del día o de la semana sobre todo cuando se está apurado de trabajo. En tales casos, no es raro que el stress lleve a hacer mal los análisis y/o anotar mal el resultado.

Consecuentemente, mejorar el ambiente de trabajo conduce a una mejora en la productividad.

Con estos resultados la conclusión es que, a medio y largo plazo, la Calidad es totalmente gratuita. Lo que cada día resultará más caro es la ineficiencia, el error contumaz, el trabajo desgastado realizado por hombres y mujeres que sirven tareas diseñadas de forma alienante.

6.- SITUACION DE LA CALIDAD INDUSTRIAL EN ESPAÑA

La situación española ante la calidad industrial no puede (ni debe) desligarse de las relaciones internacionales. Así, a nivel internacional, los inicios de la década de los años 80, justamente los años de recuperación tras la gran crisis económica-petrolífera provocada por la OPEP en el 1973, supone el gran cambio en la concepción de la fabricación.

Esta situación coincide con la entrada de España en la época democrática tras 50 años de proteccionismo y anquilosamiento de las estructuras productivas, proceso éste que se solapa con la apertura hacia y a los mercados exteriores. Pero deberá tenerse en cuenta que España inicia su proceso desde una posición estática, con una clase directiva y empresarial mal formada y con pocos recursos de personal realmente capacitado (básicamente a nivel directivo) y económicos.

Dos ejemplos darán buena cuenta de nuestra situación: hasta la Segunda República, utensilios básicos y sencillos como los picos y las palas se fabricaban en Gran Bretaña y, en segundo lugar, hasta la Dictadura, el dinero español también se fabricaba en el Reino Unido. La realidad es que la Revolución Industrial casi no había incidido en España (FERNANDEZ LOPEZ, 1995).

Por contra, los países vecinos inician el cambio de mentalidad productiva desde estructuras competitivas y de libre mercado, las cuales ya habían realizado un "aclaramiento de mercado". La situación es, pues, radicalmente diferente y causante principal del desfase que hoy existe entre España y sus competidores.

A título de ejemplo, la Tabla III muestra el proceso de cambio de mentalidad hacia el concepto de Calidad que ha ido ocurriendo en algunos países de la actual Unión Europea (UE) y los EEUU (BARCELO, 1986; PEÑA y PRAT, 1986)

¿Y Japón? Sin duda, Japón y los países asiáticos han sido el gran acicate para el cambio en los grandes directivos.

Por un lado, Japón inició en 1954 la reconstrucción del país y, curiosamente, fueron los únicos que hicieron caso a los actualmente incuestionados gurus de la Calidad: Deming, Juran, Crosby (LESTER et al, 1989; KERRIDGE et al, 1994). Estos norteamericanos fueron contratados por el gobierno japonés para levantar el tejido industrial según sus nuevas ideas basadas en el Concepto de Calidad y "cero defectos". Su llegada a Japón fue fruto de una idea de la Unión Japonesa de Científicos e Ingenieros en 1962. Desde entonces, los productos japoneses fueron desbancando a grandes compañías como IBM, ITT, Ford, etc.

En cuanto al resto de países orientales, su efecto actual está basado en una concepción diferente. Su estrategia consiste en la producción masiva de productos de tecnología bien establecida (no tienen costos de I+D ni de marketing básico ni de desarrollo) a precios muy bajos y calidad estadística, gracias a una falta de Seguridad Social, sueldos miserables, dumping de productos, etc. Sin duda, puede considerarse como un acto de competencia desleal que está levantando gran polémica a nivel internacional tanto político como comercial.

¿España? Retrasada, básicamente por las causas antes citadas. La Tabla IV destaca algunos puntos relevantes. Desde luego, hay que aceptar que en 10 años se ha hecho bastante. Probablemente, se ha avanzado mucho pero no lo suficiente. La concienciación nacional acerca de la Calidad industrial sigue siendo un tema anecdótico en la formación de economistas, empresarios, científicos y técnicos; situación aún más crítica cuando se consideran los ejecutivos de mediana edad. Los resultados de los esfuerzos en temas de Calidad son parcos aunque importantes y pueden resumirse en la Tabla V (FERNANDEZ LOPEZ, 1995).

Tabla III: Evolución de la mentalización hacia la Calidad fuera de España

País	Año	Acciones a destacar
REINO UNIDO	1982	Departamento de Comercio e Industria publica un "libro blanco" titulado: "Normalización, Calidad y Competitividad internacional" en el que el gobierno expresa su interés e ideas fundamentales
	1983	El mismo departamento lanza la Campaña Nacional de Calidad
FRANCIA	1975	El Ministerio de Industria crea el "Servicio de Calidad para los productos industriales y para la información"
	1981	El "Informe Fourier" establece la puesta en marcha de distintas iniciativas
	1985	Todas las actividades se centran en una "Dirección General de la Calidad"
	1992	Actividades englobadas en el Proyecto "Calidad Francia" Las empresas desgravan el 1% de la cifra de negocios si la dedican a formación en materia de calidad
PORTUGAL	1986	Primeros diagnósticos de los Sistemas de Calidad en 200 empresas
	1987	Sensibilización a los empresarios del país a través del llamado "APQ en las regiones: Un Proyecto Joven"
PAISES BAJOS	1976	Se inician las actividades relacionadas con la Calidad Industrial
	1978-82	Análisis de la situación industrial
	1984-87	"Plan Nacional para la Calidad"
ITALIA	1988	Redacción del "Plan Nacional para la Calidad"
ALEMANIA	1968	Ley de 24 de Junio de 1968 sobre la seguridad del material técnico; obligatoriedad de uso de las normas DIN
EEUU	1983	"Conferencia de la Casa Blanca" sobre productividad, iniciativa privada y estímulo del crecimiento económico
	1984	El Congreso y Senado invitan al Presidente Reagan a iniciar la "Campaña Nacional de Calidad"
	anual	Se organiza el "Mes de la Calidad" Se otorgan premios a las compañías que destacan en algún campo de la Calidad Foro Nacional de la Calidad

Tabla IV: Concienciación española en materia de Calidad

Año	Acción a destacar
1961	fundación de la Asociación Española para la Calidad, integrada como miembro de pleno derecho en la European Organization for Quality en 1966
1984	Ley 17/84 sobre Reversión y Reindustrialización, por la que se pretendía mejorar y actualizar la estructura industrial española
1985	R.D. 1614/1985 de 1 de Agosto por el que el Ministerio de Industria y Energía recibe las competencias sobre normalización y certificación. Se crea la Subdirección General de la Calidad Industrial dentro de la Dirección General de Política Tecnológica Plan de Promoción de Diseño y Moda R.D. 1614/85 por el que se crea la Asociación Española de Normalización (AENOR, antiguo IRANOR)
1986	O.M. de 26 de Febrero de 1986 (en virtud del R.D. 1614/85) por el que se reconoce a AENOR como Organismo Nacional de Normalización y Certificación
1986-88	Primeras campañas de Calidad del Ministerio de Industria y Energía
1988	Plan de Promoción de Calidad, Diseño y Moda para la pequeña y mediana industria (IMPI y Centro de Diseño y Moda)
1990-93	I Plan Nacional de Calidad
1992	Ley 21/1992 de Industria que incluye las actuaciones de las Administraciones Públicas en materia de Calidad y Seguridad Industrial
1993-anual	Premio Príncipe Felipe a la excelencia empresarial
1994-97	II Plan Nacional de Calidad especialmente orientado a las PYMES; Orden de 26 de Abril de 1994, BOE de 30 de Abril de 1994

Tabla V: Resultados de los esfuerzos españoles en calidad

1986-1988	I Plan Nacional de Calidad, 1990-1993 (*)
Diagnósticos a empresas 942	9270 Normas elaboradas
Asesorías 474	250 Empresas registradas
Auditorías 65	15270 Productos certificados
	RELE: 57 laboratorios acreditados
	SCI : 44 laboratorios acreditados
(*) Datos de AENOR, Septiembre 1993 (FERNANDEZ LOPEZ, 1995)	

En el período 1986-1988, un 30% de las empresas estudiadas fueron de tipo siderúrgico (excepto maquinaria), un 12% de maquinaria y un 10% del sector químico; el 48% restante se distribuye en el resto de sectores (MINER, 1990).

6.1.- RELACIONES COMERCIALES ESPAÑOLAS

La adhesión de España a la UE (antes CEE) en 1986 precipita la obligatoria adaptación de toda la infraestructura española a los requisitos europeos. Así, ya en ese momento, se comenzaba a hablar de mercado único, espacio europeo, etc. Obviamente, eso sólo será posible cuando las barreras técnicas se eliminen. La vía que se adoptado es abolirlas siempre y cuando se cumplan determinados requisitos por los países miembros. Es decir, para que los productos circulen libremente, los países quieren estar seguros de que no existen "efectos secundarios" en la salud y seguridad de sus ciudadanos. Esto se acordó en 1975 mediante Consejo de Ministros de la CEE en el cual se adoptaba el Programa Preliminar de la CEE a favor de una política de protección en información a los consumidores (ICC, 1995).

Consecuentemente, se hacen imprescindibles los sistemas de calidad. Si se quiere, son unas sutiles barreras técnicas (BARCELO, 1986) ya que las de tipo arancelario han sido derogadas, pero que deben cumplirse.

La fundamentación crítica está en la Directiva del Consejo de 25 de Julio de 1985 relativa a las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas de los Estados miembros en materia de responsabilidad por los daños causados por productos defectuosos (RAMIREZ DE MINGO, 1993).

La Directiva del Consejo de 17 de Septiembre de 1990, relativa a la formalización de contratos en los sectores del agua, energía, transportes y telecomunicaciones marca el arranque de la política a seguir por la UE: las empresas deben garantizar sus resultados y su aptitud para una buena ejecución del contrato (lo que implica Sistemas de Calidad).

Por tanto, todos debieron de adaptarse, pero antes fue necesaria la mentalización y la formación, proceso que se suele aceptar dura un mínimo de entre 5 y 10 años. Tampoco será lo mismo adaptarse a la formalización de algo que ya existía "*de facto*" a nivel contractual, como iniciar la filosofía de Calidad (caso español).

Además de ello, las grandes inversiones internacionales y las relaciones comerciales a nivel inter-continental están basadas en gran medida en normativas comunes de ensayo (ASTM, UOP, ISO, etc.) y los SAC, produciéndose así un círculo o cascada en el cual la calidad exige calidad (ver Figura 18, adaptada de RAMIREZ DE MINGO, 1993)

En lo que se refiere a España, aunque se trata de un país cuyo resultado industrial

neto es la importación, también mantiene un importante nivel de exportación que deberá estar basado en estándares de Calidad.

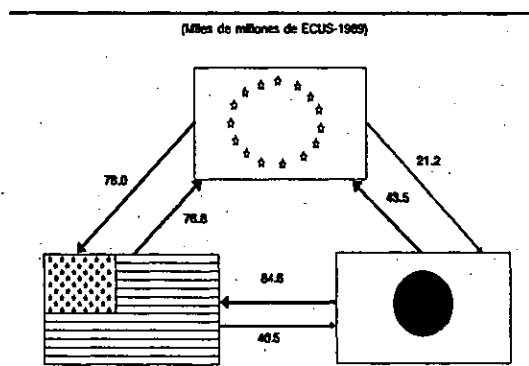


Figura 18: Relaciones comerciales en el entorno español

La Figura 19 revela las relaciones comerciales internacionales de España en el último informe publicado por el Departamento de Aduanas e Impuestos Especiales del Ministerio de Economía y Hacienda (AGENCIA TRIBUTARIA, 1994) acerca de los datos de 1992.

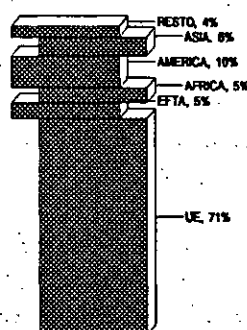


Figura 19: Distribución de las exportaciones españolas

Las exportaciones más notorias de España se recogen en la Tabla VI. Resulta evidente que las principales relaciones son las derivadas de la UE, EEUU y Japón y la única conclusión que se puede extraer es que los niveles de calidad (demostrable) deben mejorar sensiblemente si se quiere que esos mercados sigan accesibles. Los resultados en el primer trimestre de 1995 siguen exactamente las mismas pautas revelando que, al menos, la situación no empeora (MINISTERIO ECONOMIA y HACIENDA, 1995).

Los últimos datos generales conocidos, de los cuales la prensa especializada y general

se ha hecho eco, señalan que España posee el 1.7% de las exportaciones mundiales, lo cual la coloca en el puesto 16; su nivel de importaciones es del 2.6% del total mundial (datos del Acuerdo General de Aranceles y Comercio, -GATT-) (LA VOZ DE GALICIA, 1994a).

Tabla VI: Exportaciones más relevantes de España. Destacar sus relaciones inmediatas [datos en miles de millones de pts]

UE	4725	Francia	1348	Alemania	1043
		Italia	716	U.K.	503
		Portugal	501		
EFTA	282	Suiza	90	Suecia	66
		Austria	57		
AFRICA	329	Argelia	77	Marruecos	73
		Angola	36	Liberia	33
		Egipto	19		
ASIA	396	Japón	62	Hong-Kong	29
		China	28	Israel	26
		Corea	22	Singapur	22
AMERICA	681	EEUU	317	México	99
		Argentina	46	Canadá	34

En cuanto a la competitividad, según datos del World Economic Forum (EL PAIS, 1994), España ha ocupado el puesto 25 en una lista de 41 naciones (lo que supone un retroceso de seis puestos); considerando sólo países de la OCDE, ocupa el penúltimo puesto (LA VOZ DE GALICIA, 1994b).

No obstante, el punto realmente preocupante es que los indicadores de capacidad en administración de empresas, capacitación de recursos humanos y participación en los mercados, no han variado desde el 1991 y están muy por debajo de la media de la OCDE. Resulta esencial recordar los ocho factores que se miden para determinar la competitividad (*«habilidad de un país o compañía para generar mayor riqueza que sus competidores en los mercados mundiales»*) (ABC, 1994; EL PAIS, 1994):

- ▶ Evolución macroeconómica de la economía interna
- ▶ Participación en el comercio internacional y flujos de inversiones
- ▶ Políticas gubernamentales encaminadas a la competitividad
- ▶ Resultados en los mercados del capital y calidad de los servicios financieros
- ▶ Administración de empresas (innovación, rentabilidad, responsabilidad)
- ▶ Capacidad científica y tecnológica; éxito de la investigación básica y aplicada
- ▶ Disponibilidad y capacitación de los recursos humanos

Se reconocerá (al menos cualitativamente) que parte de estos resultados deben atribuirse a una falta de calidad demostrable (SAC).

Es obligado destacar el descenso de Japón a la tercera plaza aunque en su caso se debe a un problema de inestabilidad política y a una fuerte discusión en la vida social que hace que el trabajador japonés se esté replanteando su forma de vida (IDEAL GALLEGO, 1994); sin olvidar la gran competencia de Singapur, Hong-Kong y Corea (los llamados "Dragones asiáticos").

6.2.- ¿HAY CALIDAD EN ESPAÑA?

La pregunta pretende provocar una reacción para discutir si España produce y tiene "Calidad".

Hay que diferenciar dos puntos:

- Por un lado, el hecho de que se tengan productos intrínsecamente buenos (materia prima, producto intermedio, componentes, etc.)
- Por otro, el ser capaces de demostrar la calidad. De poco sirve tener un buen producto si no se le puede apoyar con una sistemática homologable o de amplia aceptación. No sirve decir «*mi producto es bueno*». Obviamente un mal producto con un SAC es poco efectivo (SIMON y HOES, 1994).

La Tabla V mostró el bajo número de empresas acreditadas por AENOR. La experiencia demuestra que son más las que tienen algún tipo de sistema de calidad (p.j. especificaciones de contrato, suministradores a compañías con calidad concertada, etc.) Pero aún aceptando una desviación del 200% entre los datos reales y los de AENOR, el resultado sigue siendo irrisorio frente a las 20000 que se estima tiene el Reino Unido.

Probablemente, sea muy difícil obtener cifras fiables y lo más certero es acudir a "pulsar el ambiente" según una conocida expresión radiofónico-deportiva. Sabiendo qué opinan los expertos y los implicados, podrá dibujarse un perfil aproximado de la situación nacional.

El primer indicador serio puede obtenerse a partir de los cursos organizados en los cuales se tratan temas de calidad. Fruto de los programas nacionales de calidad, el Ministerio de Industria, Comercio y Turismo y la Asociación Española para la Calidad y los programas Euroform establecen actividades de formación (en muchos casos con patrocinio de un 100%).

Destacar alguno de los que se han impartido cíclicamente por España:

- ▶ "Curso sobre costos de la no calidad", A Coruña, 28 Enero 1992
- ▶ "Curso de Formación en Calidad", Ferrol (A Coruña), 19 al 22 Abril, 1993
- ▶ "Curso de Formación en Calidad", A Coruña 1 al 10 Junio, 1993
- ▶ "Curso de Formación en Calidad", A Coruña 18-21 Julio, 1994
- ▶ "I Curso de Organización y Gestión de la Innovación Tecnológica" [Total Innovation Management], A Coruña, 2 Febrero al 23 Junio, 1995 (Colaboración del Ministerio; Organiza Universidade de Vigo)

En las charlas y mesas redondas de todos ellos se destacó que había una parte muy importante que se echaba en falta: el gestor, el empresario y el ejecutivo o en palabras de los técnicos que sí estábamos presentes *"los que mandan"*. Salvador Vives, director de Calidad de cables Pirelli expone (VIVES, 1994) que después de 14 años de cursos/congresos, los que se celebran aún están llenos de gente pero, al final, no se hace nada. Un problema es que *«normalmente, la Calidad recae sobre responsables de segundo o tercer nivel que afrontan los problemas de otra manera»*

Efectivamente, hay que aceptar que el empresario / ejecutivo español tiende a adoptar cuatro posturas esenciales y que se enuncian a continuación. El tema se trató con un cierto detalle en el Curso de A Coruña con Martínez Vigil (MARTINEZ VIGIL et al, 1993), Jefe Regional del Area de Inspecciones Industriales (Aseguramiento de Calidad) del Ministerio de Defensa. Se hablaba de:

- ▶ **Indiferencia total:** cree que la calidad no es una filosofía y que se trata sólo de trabajar mejor (no dice cómo)
- ▶ **El ya sabe de esas cosas:** nadie le puede enseñar algo que él ya sabe perfectamente (cuando en realidad no sabe)
- ▶ **Acepta la idea** pero cree que la calidad es para los técnicos y delega. Actitud no adecuada pero que frente a las anteriores no es mala ya que deja abierta la capacidad de cambio
- ▶ **Se implica** en la filosofía de calidad y la aplica a su empresa (esto lo hace la "gran minoría")

En palabras textuales *«... nos encontramos con el grave problema de que, en muchos casos, la Dirección no tiene conocimiento de lo que tiene que hacer en materia de Calidad ... no es fácil convencerla de que no tiene suficientes conocimientos ...»*

Por tanto, para llevar a cabo el pilotaje de los programas de Calidad, es necesario preparar a los directores para cambiar su forma de pensar y actuar. Básicamente, hay dos formas de lograrlo.

- ▶ **Formación y concienciación** por las Administraciones y otras empresas implicadas en

SAC; incluyendo aquí los esfuerzos de los Colegios Profesionales y Agrupaciones Sectoriales.

- Tendencias del mercado; el problema es que éste es un "ejecutor" y no suele dar segundas oportunidades (muchos clientes no protestan, simplemente, no vuelven a comprar)

¿Qué opinan los directivos? Si se acude a revistas del área como son "Dirección y Progreso", "Alta Dirección" o "Harvard-Deusto Business Review" (en España) y "Harvard Business Review" (a nivel internacional) y se aceptan éstas como un índice para medir el grado de concienciación de los ejecutivos, se encuentra que el panorama no es tampoco bueno aunque, desde que la clase directiva se da cuenta de ello, ya se ha avanzado bastante.

Quizá contra lo que podría esperarse, los directivos que hablan de Calidad, destacan la necesidad de la concienciación y participación activa de la Gestión (VALERO, 1985; SERRALDE, 1985; MUÑOZ, 1985; GALGANO, 1993). En tal línea, es fácil encontrar opiniones como las que se refieren a continuación:

- «... la gestión de la Cultura organizacional por parte de la Dirección condiciona la forma y grado en que la empresa alcanza sus tres macroobjetivos: rentabilidad para los accionistas, servicio a los clientes y compensación a los empleados ...» (PEREZ CASTILLO, 1989)
- «... (los costos directos de la no-calidad), en proporción al volumen de ventas, pueden estar en España del 15 al 20%, mientras que en Europa es del 6-8% y en Japón del 3-5% ... la inspección no es más que la comprobación de un fallo de la calidad. En este orden de ideas, la calidad no es un problema de medios, sino de su buena utilización y más aún, ni siquiera eso, sino que es en realidad una cuestión de planteamiento personal y organizativo en la empresa, empezando por la gerencia y terminando por el último trabajador ...» (KAIBEL, 1990)
- Referido a un problema tan sensible como el de la construcción, el Director General de Dragados y Construcciones en Castilla y León afirma «... seguimos encontrando muchos problemas en la calidad de los agentes que intervienen en el proceso productivo ...» (PEREZ MORENO, 1993)
- «... la Gestión de la Calidad debe ser una parte de la Gestión Total de la empresa ... Lo que pasa es que es más sutil que otras. No es fácil encontrar empresas que tengan claras las ideas en este sentido ...» (VALERO, 1985)

Como hecho destacable es que en los últimos meses se observa como hay un cierto número de compañías que ya ostentan el símbolo de empresa/producto registrado y que lo incluyen en sus campañas publicitarias de forma plenamente consciente (Leches

Pascual, Campofrío, conservas Calvo, El Pozo, Fagor, Orbea, Azucarera Española, etc.). Otro hecho muy positivo es la constatación de que la Calidad Industrial es un punto importante en la política industrial del Ministerio de Industria del gobierno de la Nación. Una referencia importante es la revista *Forum Calidad*, directamente relacionada con la AECC y la EOQ.

Se comprueba, así mismo, que el cliente tiende a buscar y aceptar de mayor grado aquellas marcas que le ofrecen mayor credibilidad, muy especialmente cuando se trata de relaciones contractuales. Ello, junto con el hecho de que el mayor volumen de exportaciones se dirigen hacia países industrializados de nuestro entorno (junto con EEUU y Japón) son un índice de que, si bien queda mucho camino por avanzar, se ha iniciado el camino de la Calidad Industrial en España y éste es un hecho que ni puede (ni debe) pararse.

A pesar de que se está considerando España como bloque único, podría argumentarse que las distintas Comunidades Autónomas son francamente diferentes en sus capacidades industriales y, por tanto, en su situación coyuntural acerca de la Calidad. No obstante, algunos datos revelan que, contrariamente a lo que podría suponerse, la situación es muy homogénea.

Según recopilación del Instituto Tecnológico de Galicia y la empresa consultora NORCONTROL S.A. mediante un estudio subvencionado por el I Plan Nacional de Calidad Industrial (NORCONTROL, 1994), se pueden destacar los siguientes hitos:

► **Cataluña:** (estudio del Departamento de Industria y Energía de la Generalitat)

- La mayoría de las empresas catalanas dedican poca atención y recursos a las áreas de I+D
- En el área de compras es donde existe mayor concienciación, pero debería mejorarse. Actualmente se tiende a la selección de los mejores proveedores
- La calidad del proceso industrial ha mejorado, pero debe aumentarse la concienciación por las Normas ISO-EN-UNE y la formación / implicación del personal
- No tienen concienciación de la necesidad del mantenimiento para mejorar la productividad
- El uso de técnicas informáticas es muy bajo

Cataluña es, no obstante, el lugar en el que se utiliza en mayor medida la técnica del Control Estadístico de Procesos (algo que, como se vio, está muy anticuado por sí sólo. Su concienciación es, de hecho, mayor y tienen su propio órgano de difusión mediante la revista "*Q, revista de Qualitat*", editada por la Generalitat de Catalunya. Periódicamente organizan congresos de empresarios y el último fue el V Congreso Catalán de Empresas de Calidad, en Barcelona del 20 al 22 de Septiembre de 1994. Su programación de cursos con temas de Calidad es abundante.

- ▶ **País Vasco:** Aparentemente, es la única comunidad autónoma cuyos dirigentes parecen tener muy claro el significado de Calidad Industrial. Probablemente, debido a que en Bilbao tienen sus sedes grandes compañías consultoras tales como Lloyd's Register of Shipping (Quality Assurance) y Bureau Veritas así como gran parte de la industria pesada integrada en campos de fuerte competitividad nacional e internacional. En el año 1993 se llevó a cabo una campaña promocional instrumentada por el gobierno autónomo basada en dos eslóganes "*Trabaja con Calidad*" y "*Trabaja con Cero Defectos*"
- ▶ **Andalucía:** (según datos del Instituto Andaluz de Industria) (NORCONTROL, 1994), se destaca:
 - La investigación en I+D es escasa
 - La mayoría de empresas que tienen departamentos de calidad, no dedican suficientes recursos humanos y están mal colocados en el organigrama de la empresa
 - La formación del personal no es adecuada
 - Las empresas que siguen "*alguna norma*" son aproximadamente dos tercios del total, pero la mayoría no son oficiales
 - Hacen uso de Laboratorios de Ensayo y Calibración un 37.7% de las industrias
 - El 50% de empresas no disponen de procedimientos escritos que regulen la recepción de materiales y servicios
 - Del 60 al 75% de empresas no disponen de procedimientos para tratar no conformidades y acciones correctoras
 - El 27% de las empresas dicen disponer de información acerca de sus costes de la no calidad y de calidad. Pero el 90% dicen desconocer qué abarcan esos costes
 - No existen programas de formación a todos los niveles
- ▶ **Asturias:** según el Centro para la Calidad en Asturias y el Instituto de Fomento Regional, destacar que las empresas carecen de fuertes capitales propios, redes de distribución y de inversiones en I+D

Los resultados globales para las empresas a nivel de España, según resumen dado en el V Congreso Español de la Calidad, 1992 (NORCONTROL, 1994) son:

- NO CALIDAD:	20%
- CONTROL DE CALIDAD	50%
- ASEGURAMIENTO DE CALIDAD	25%
- CALIDAD TOTAL	5%

7.- SITUACION DE LA CALIDAD INDUSTRIAL EN GALICIA

De lo indicado, ya puede suponerse que la situación de Galicia no es mejor que en el resto de comunidades.

A nivel de gobierno autonómico, existe una cierta concienciación por la Calidad aunque muy poco orientada a las verdaderas necesidades de la Calidad Industrial. Por el contrario, se observa una tendencia a aprovechar los deseos de los consumidores por productos "con calidad" para promocionar de forma exhaustiva unos determinados bienes con (todavía) amplia aceptación en España, Europa y otros países gracias a su innegable calidad intrínseca.

La campaña "Galicia Calidade" es un buen indicador de que "algo se mueve en Galicia", pero no puede quedarse sólo en un anuncio más o menos tipista. Es cierto que gracias a esta campaña y las ayudas institucionales que se han dispuesto para algunos sectores, se está avanzando. Lo que, sin duda, se echa en falta, es una jerarquización de prioridades y de etapas sucesivas. En cierta forma, se aprecia un gran desconocimiento del tema por parte de los responsables autonómicos o bien no hacen uso de sus conocimientos sobre la situación real de la industria gallega.

De esta forma, no se aprecia un deseo de promocionar las Normas oficiales (ISO, EN, UNE) como sí pretendía la campaña publicitaria del I Plan Nacional de Calidad (a nivel nacional), cuyo eslogan era "*Esto no es normal*" y presentaba un clarísimo fallo industrial (tuberías que no encajaban, etc.).

Más bien, en Galicia se observa un deseo de "*calidad comercial*" que hace uso del gran prestigio que tienen nuestras materias primas y determinados productos elaborados sin entrar realmente, en lo que supone el abordar planteamientos completos de Calidad: formación del personal a todos los niveles, implantación de Normas de Calidad, riguroso control de materias primas en las industrias, etc.

A esta objeción puede argumentarse que Galicia no es una Comunidad altamente industrializada siendo predominante su sector primario (y de transformación primaria) y el terciario. Ahora bien, debe recordarse que sí se disponen de grandes complejos industriales como son los de Repsol Petróleo, Endesa, Citroën Hispania, Coren, Ence y otros. Todos estos complejos han estado o están en plena implantación de Sistemas de Aseguramiento de la Calidad que, necesariamente, provocaran el "efecto cascada" en sus empresas suministradoras.

Pero es que incluso en las empresas relacionadas con el sector primario, los Sistemas de Calidad son posibles cuando no absolutamente prioritarios. De esta forma, las conserveras gallegas (líderes mundiales indiscutibles en su sector), industrias cerveceras, industrias de envasado de aguas minerales, transformación del pescado y distribución de

carnes, mariscos, verduras, etc., deben afrontar el reto ya que los potenciales de beneficios son francamente importantes. Lo mismo cabe apuntar para las empresas de servicios.

Además de estos razonamientos, la situación analizada por NORCONTROL S.A. y el Instituto Tecnológico de Galicia mediante la realización de una encuesta industrial es la que sigue (NORCONTROL, 1994).

De las empresas gallegas se seleccionaron 531, según facturación, localización y sector de actividad. Se les envió un cuestionario al que se realizó seguimiento personal. A pesar de este seguimiento, sólo 92 de ellas remitieron contestación. Curiosamente, la mayoría de las que contestaron estaban relacionadas con los sectores de construcción, productos químicos, automoción y auxiliares de la automoción a los cuales ya se les presupone una situación algo mejor al resto gracias a su tipo de actividad. Debe reseñarse que se aceptaba que la industria tenía "algún" sistema de calidad aún cuando sólo dispusiese de normas internas propias o aceptadas por relación contractual.

Sin resumir el estudio realizado por sectores y requisitos de las normas ISO (ya que las conclusiones son siempre similares), se pueden presentar las siguientes pautas:

- Con respecto a las normas de calidad, el 32% de empresas dicen disponer de normativa ISO 9000; el 33% dicen poseer algún tipo de certificación, pero la mayor parte de los certificados son de clientes, organismos u homologación de clientes; las certificaciones de AENOR son muy escasas
- Un 70% de las empresas gallegas no evalúan ni conocen los costos de la calidad aunque creen que es del orden del 6% la cifra de ventas (valor a todas luces tomado con demasiado optimismo)
- El 59% realiza alguna actividad de diseño de producto aunque no suelen verificar los datos con el producto final
- El 32% de las empresas gallegas exigen a sus proveedores tener Sistemas de Calidad
- Prácticamente, todas las empresas controlan de alguna forma el proceso productivo pero sólo un 24% emplea el control estadístico
- Un 24% utiliza técnicas de mejora con grupos de empleados; un 9% emplea círculos de calidad

Cuando se pide a las empresas que evalúen la situación según su propio criterio, resulta que un 12% de empresas dicen tener sistemas de Calidad Total y un 30%, Aseguramiento de la Calidad. Estas opiniones son de un optimismo altamente

preocupante y revelan la falta de formación en temas de Calidad.

Un estudio centrado en uno de los sectores punteros de Galicia, el sector textil y de moda, no arroja resultados mucho más satisfactorios aunque sí destaca el mayor control del proceso y la buena relación entre diseño del producto y verificación de los valores en el producto final (RUIZ GONZALEZ, 1993). Básicamente, deben mejorar mucho en I+D, aumentando productividad (tecnología, subcontratación, transferencia de producción), incremento de la cualificación de las personas e incidencia en los SAC según ISO 9000.

8.- CONCLUSIONES.

- 1.- Se han presentado múltiples definiciones del concepto Calidad que indican un cambio de la filosofía tradicional de vigilancia a la actual de prevención y satisfacción de expectativas del cliente.
- 2.- Se presenta un resumen de la evolución histórica de la idea de Calidad hasta la actual basada en la satisfacción de las necesidades del cliente a un costo óptimo.
- 3.- Se demuestra que el cliente es fundamental y a él debe orientarse la política de una empresa, desde las esferas ejecutivas hasta las productivas.
- 4.- Se define el Control de la Calidad como prevención de problemas y búsqueda de la mejora continua, se presenta su evolución histórica y concepto actual.
- 5.- Se demuestra la necesidad del Control de Calidad y se introduce la importancia y necesidad del Laboratorio de análisis químico en las compañías químicas.
- 6.- Se justifica macroeconómicamente el Establecimiento de un Sistema de Aseguramiento de la Calidad y del Control de la Calidad.
- 7.- Se demuestra que el sistema de Aseguramiento de la Calidad incrementa la productividad y reduce las pérdidas directas e indirectas.
- 8.- La situación gallega y española no es buena por lo que debe prestarse una atención institucional y económica mucho más acusada.

9.- BIBLIOGRAFIA

ABC, Noticia de redacción del 7 de Septiembre de 1994

AGENCIA TRIBUTARIA, (1994), Informe de Comercio Exterior, Vol. I., Departamento de Aduanas e Impuestos especiales, Subdirección General de Estudios y Programación, (Madrid).

ANALYSIS EUROPA, (1994), Editorial, October, 17

ANDRADE, J.M.; PRADA, D.; MUNIATEGUI, S., (1993), Química e Industria, Julio-Agosto, 19-22

ANDRADE, J.M.; McDOWALL, R.D., (1995), Laboratory Information Management (Chem. Intell. Lab. Syst.). En prensa.

AUBREY, Ch.A., (1994), Forum Calidad, 54, 26-34

BARCELO, M., (1986), Dirección y Progreso, 87, 15-25

BAUER, E.L., Manual de estadística para químicos. Edit. Alhambra.

BOATH, D.; NICHOLSON, P., (1994), Applied Clinical Trials, 3 (9), 66-76

BOE, (1991), Ley 3/1991 de Competencia Desleal, BOE de 11 de Enero.

DERMOT, M., (1994), Analysis Europa, Editorial, December, 3

DOMINGUEZ MACHUCA, M.A., (1991), Alta Dirección, 155, 29-32

EL PAIS, (1994), Noticia de redacción del 7 de Septiembre de 1994.

EL IDEAL GALLEGO, (1994), Noticia de redacción del 12 de Septiembre de 1994

FEIGENBAUM, A.V., (1990), Control Total de la Calidad, 3a. edic. Edit. CECSA (México).

FERNANDEZ LOPEZ, J., (1995), Calidad e Innovación, I Curso de Organización y Gestión de la Innovación Tecnológica (Total Innovation Management), A Coruña, 2 de Febrero al 23 de Junio de 1995.

- FIDLER, D.G., (1990), Food Control, April, 117-122
- FIDLER, D.G., (1992), J. of Consumer Studies and Home Economics, 16, 1-8
- FONS BORONAT, J.M., (1995), Organización e Innovación, I Curso de Organización y Gestión de la Innovación Tecnológica (Total Innovation Management), A Coruña, 2 de Febrero al 23 de Junio de 1995.
- GALGANO, A., (1993), Calidad Total, Edit. Díaz de Santos.
- GIMENEZ CASSINA, A., (1986), Dirección y Progreso, 87, 49-58
- GOMIS CERON, J., (1986), Dirección y Progreso, 87, 61-62
- GONZALEZ QUIJANO, A.; RODRIGUEZ, J.A.; GONZALEZ, J.J., (1988), Práctica adecuada de laboratorio y Garantía de Calidad, III Encontro Galego-Portugués de Química: Control de Calidad, Vigo, 5 al 7 de Mayo de 1988.
- GRANT, E.L.; LEAVENSWORTH, R., (1990), Control estadístico de Calidad, Edit. CECSA (México)
- HARRINGTON, H.J., (1990), El coste de la mala calidad, Edit. Díaz de Santos.
- HAUSER, J.R.; CLAUSING, D., (1988), Harvard Business Review, May-June, 63-73
- HERTZ, H.S., (1988), Anal. Chem., 60, 75A-80A
- ICC, (1995), (Instituto Catalá del Consum y Agrupación española de RRPP), Forum Calidad, 60, 65-71
- IESE, (1987), Instituto de Estudios Superiores de la Empresa, Universidad de Navarra-Barcelona, Dossier PN-224
- ISHIKAWA, K., (1994), Introducción al control de calidad. Edit. Díaz de Santos.
- ISO-EN-UNE-9001, (1994), Model for Quality Assurance in design, development, production, installation and servicing, International Organization for Standardization, Central Secretariat, 1, Rue de Varembe, CH-1211. Gêneve 20, Switzerland.
- ISO-EN-UNE-9004, (1994), Quality Management and Quality System elements, International Organization for Standardization, Central Secretariat, 1, Rue de Varembe, CH-1211. Gêneve 20, Switzerland.
- JURAN, J.M.; SEDER, L.A.; GRZYNA, F.M., (1962), Quality Control Handbook, 2nd.

edit. Edit. McGraw Hill Inc.

JURAN, J.M., (1990), Juran y la planificación para la calidad. Edit. Díaz de Santos.

JURAN, J.M.; GRUNA, F.M., (1993), Manual de Control de Calidad, Edit. McGraw Hill Inc.

KAIBEL, E., (1990), Alta Dirección, 149, 9-16

KATEMAN, G.; PIJERS, F.W., (1981), Quality Control in Analytical Chemistry. Edit. John Willey & Sons.

KATEMAN, G.; BUYDENS, L., (1993), Quality Control in Analytical Chemistry, 2nd. edic., Edit. John Willey and Sons.

KERRIDGE, D.; JURAN, J.M.; KUME, H., (1994), European Quality, 1 (2), 32-40

LA VOZ DE GALICIA, (1994a), Noticia de redacción del 10 de Septiembre de 1994

LA VOZ DE GALICIA, (1994b), Noticia de redacción del 7 de Septiembre de 1994

LESTER, R.H.; ENRICK, N.L.; MOTTLEY, H.E., (1989), Control de Calidad y Beneficio Empresarial. Edit. Díaz de Santos.

LLADRO, J., (1988), Dirección y Progreso, 97, 55-57

MARTINEZ GARCIA, J.A., (1988), Evolución y perspectivas futuras de la Calidad del Producto, III Encontro Galego-Portugués de Química: Control de Calidad, Vigo, 5 al 7 de Mayo de 1988.

MARTINEZ VIGIL, M.; MARTINEZ FIGUEREDO, A.; SALANOVA FERNANDEZ, C.; ALVAREZ-BUYLLA PARDO, A., (1993), Curso sobre Gestión de la Calidad, A Coruña, 1 al 10 de Julio de 1993.

MASSART, D.L.; VADEGINSTE, B.G.M.; DEMING, S.N.; MICHOTE, Y.; KAUFMAN, L., (1988), Chemometrics: a textbook, Edit. Elsevier.

MILLIPORE, (1991), Catálogo general de productos, Millipore Corp.

MINER, (1990), I Plan Nacional de Calidad Industrial, Ministerio de Industria y Energía, Centro de Publicaciones (Madrid).

MINISTERIO ECONOMIA y HACIENDA, (1995), Síntesis de Indicadores económicos, Marzo 1995, Dirección General de Previsión y Coyuntura (Madrid)

- MUÑOZ VELERT, J.V., (1985), Dirección y Progreso, 84, 9-14
- NADKARNI, R.A., (1993), Anal. Chem., 65, 387A-395A
- NORCONTROL, (1994), Estudio sobre la Calidad de la Industria Gallega, Norcontrol S.A. e Instituto Tecnológico de Galicia, Edit. Norcontrol S.A. (A Coruña)
- OUCHI, W., (1985), Teoría Z: ¿Cómo pueden las empresas hacer frente al desafío Japonés?. Edic. Orbis (Barcelona).
- PALOM, F.J., (1985), Dirección y Progreso, 84, 31-35
- PEÑA SANCHEZ DE RIVERA, D.; PRAT BARTES, A., (1986), Cómo controlar la calidad. Edit. Instituto de la Pequeña y Mediana Empresa Industrial. Ministerio de Industria y Energía.
- PEREZ MORENO, J.E., (1993), Hormigón, 15, 18-21
- PEREZ CASTILLO, J.G., (1989), Alta Dirección, 149, 25-32
- QUIMICA E INDUSTRIA, (1991), Editorial, 37 (5), Mayo, 405-406
- RAMIREZ DE MINGO, J.F., (1993), Mercado Interior y los instrumentos de la Calidad, Curso General sobre Calidad en Laboratorios de ensayo, Ferrol (A Coruña), 19 al 22 de Abril de 1993.
- ROONEY, Ch., (1990), EuroCoat, 11, 660-670
- ROTGER ESTAPE, J.J., (1992), Curso sobre costes de la no-calidad. II Ciclo de formación sobre calidad industrial. A Coruña, 28 de Enero de 1992
- RUIZ GONZALEZ, M., (1993), Las empresas gallegas ante el cambio tecnológico. Edit. Asociación de Industrias de la Confección de Orense y Pontevedra.
- RUIZ GONZALEZ, M., (1989), La innovación tecnológica y su gestión. Edit. Marcombo (Barcelona).
- SABATER TOBELLA, J.; VILUMARA TORRALLARDONA, J., (1988), Buenas Prácticas de Laboratorio y Garantía de Calidad: Principios básicos. Edit. Díaz de Santos.
- SERRALDE, A., (1985), Dirección y Progreso, 84, 24-29
- SIMON, J.C.; HOES, F., (1994), Forum Calidad, 57, 30-38

UNION CARBIDE, (1988), Mejora continúa , Control del proceso por métodos estadísticos. Edit Union Carbide Corp.

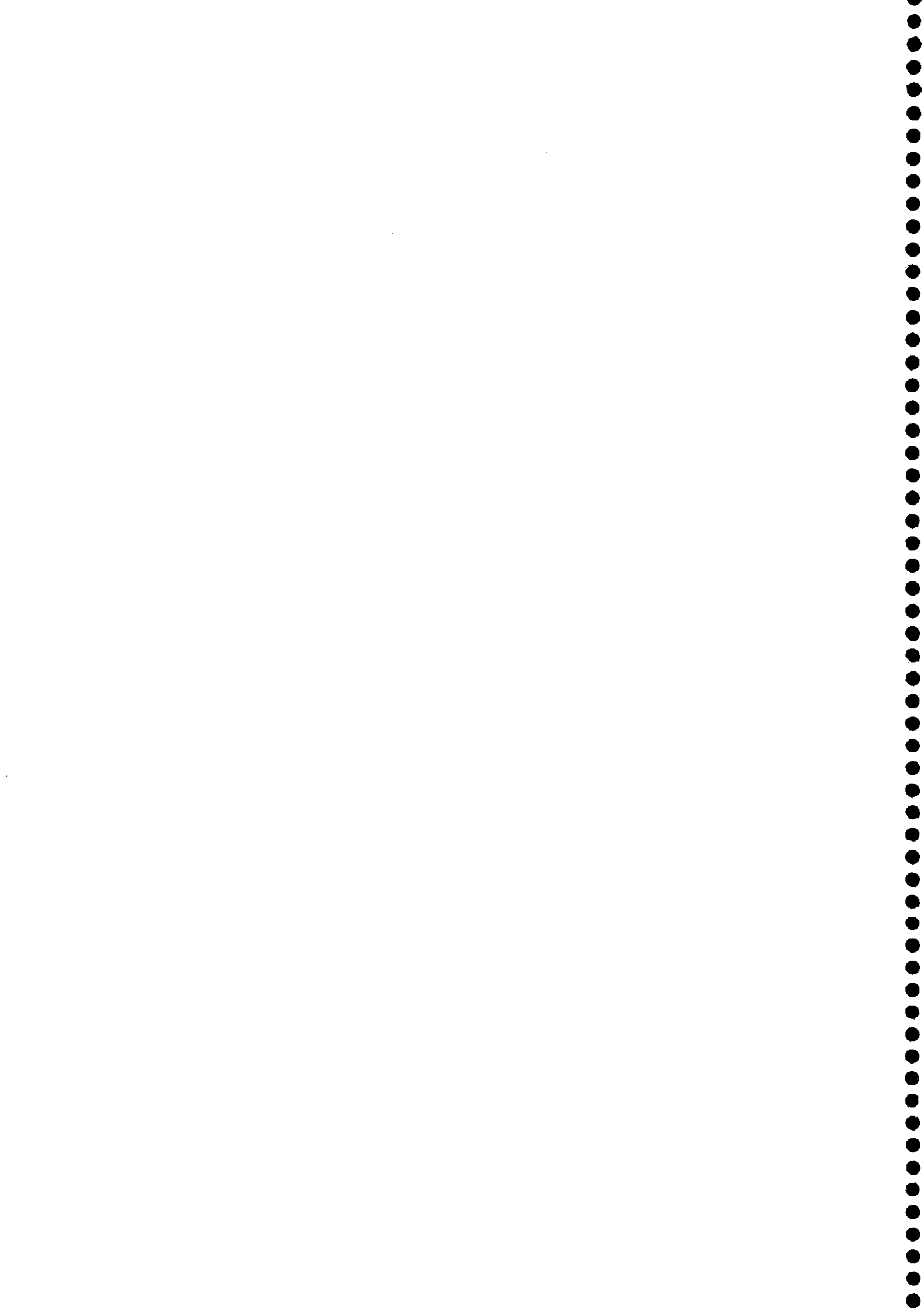
UNION CARBIDE, (1987), Mejora continúa , Control del proceso por métodos estadísticos. Edit Union Carbide Corp.

VALCARCEL FONTAO, M., (1993), Principios de Calidad, Curso General sobre Calidad en Laboratorios de ensayo, Ferrol (A Coruña), 19 al 22 de Abril de 1993.

VALERO SANCHEZ-PASTOR, J.L., (1985), Dirección y Progreso, 84, 43-48

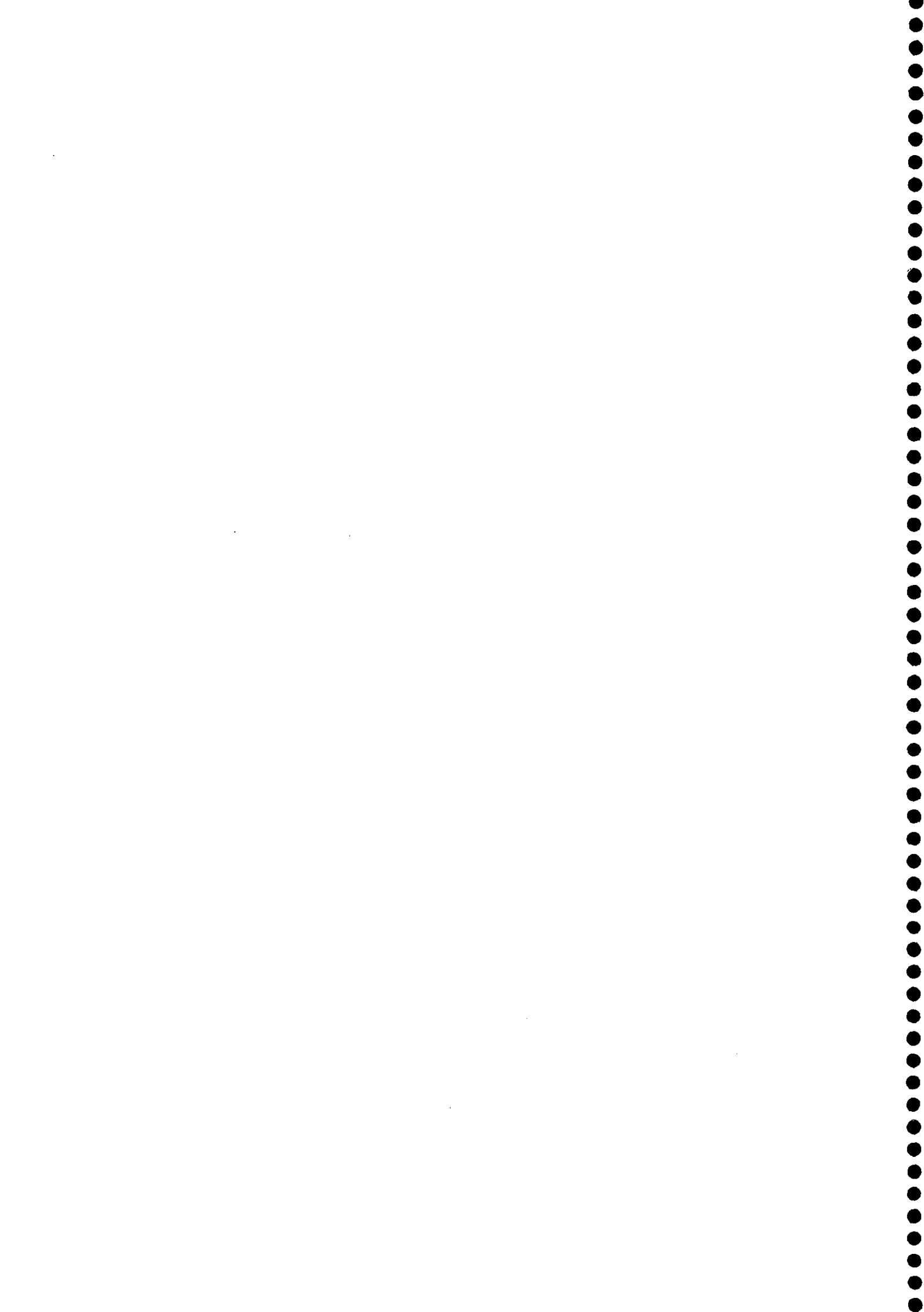
VIVES, S., (1994), Forum Calidad, 56, 38-41

ZARRABEITIA, J., (1988), Dirección y Progreso, 100, 69-73



II.- IMPLEMENTACION DE LAS GARANTIAS DE CALIDAD EN EL LABORATORIO ANALITICO

- 1.- JUSTIFICACION DEL SISTEMA DE ASEGURAMIENTO
DE LA CALIDAD EN EL LABORATORIO
- 2.- MARCO NORMATIVO PARA UN SISTEMA DE CALIDAD
- 3.- DOCUMENTACION MAESTRA DE UN SISTEMA DE
CALIDAD: GARANTIA DE CALIDAD
- 4.- RELACIONES ENTRE EL LABORATORIO, MAC Y
MAPRO
- 5.- CONCLUSIONES
- 6.- BIBLIOGRAFIA



1.- JUSTIFICACION DEL SISTEMA DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD EN EL LABORATORIO.

En primer lugar, deberá tenerse en cuenta que un laboratorio o bien actúa como una empresa independiente o bien como una planta productiva más en la industria (Figura 1) por lo que le son aplicables las consideraciones abordadas en el Capítulo anterior (OBIOLS, 1995).

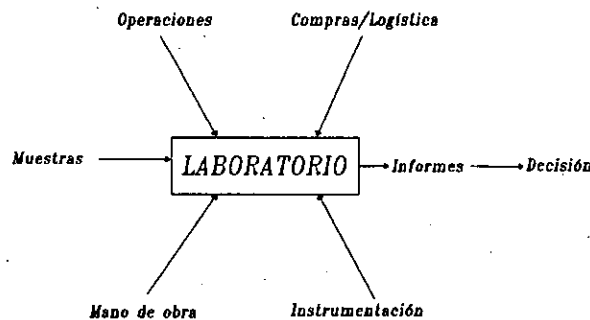


Figura 1: El laboratorio como una planta de producción

Para darse una idea de la repercusión que la Química Analítica tiene (por tanto, de los laboratorios), puede acudir a Hertz (HERTZ, 1988) a pesar de ser datos no actualizados. Así, hasta un 8% del PIB de los EEUU puede suponerse que está directamente afectado por la calidad de las medidas analíticas. Si se acepta que uno de cada diez ensayos se repite por dudas de datos, sospecha de contaminación, etc., se puede estimar que el costo de repetición de análisis ronda los 5000 millones de dólares USA. Si esta tendencia se extrapola a estas fechas (1995), cabe aceptar la cifra de Hertz de 15000 millones de dólares como costo de la no calidad en los laboratorios.

Dado que como punto de partida se tomó un 10% de repetición de análisis, las cifras directamente relacionadas con los procesos analíticos son apabullantes (en torno a 150000 millones US\$). Pero es que, por ende, en estos cálculos no se ha estimado el costo de aceptar un producto de mala calidad (riesgo del consumidor) o de rechazar un producto adecuado (costos de reciclaje o riesgo del fabricante) que podrían dar cifras equivalentes a un 50% del PIB norteamericano (siendo muy conservativos).

Obviamente, es imprescindible asegurar los datos generados por el laboratorio (por supuesto, también por producción, pero este no es el problema a abordar aquí).

Además del motivo económico que se acaba de exponer, hay (al menos) seis motivos fundamentales para implantar un Sistema de Aseguramiento de la Calidad (SAC) en el Laboratorio de una empresa:

- 1.- Por exigencias de la normativa nacional e internacional que regula la implantación de los SAC (GLP) en algunos campos de la industria (farmacia, alimentación, fito-sanitarios, sanidad, etc.)
- 2.- Por cuestiones de mercado. Hay que saber a ciencia cierta qué es lo que vendemos (qué calidad) para ponerle precio, publicitar, lanzarlo a marketing, buscar los niveles y cuotas de penetración, etc. No es conveniente ni rentable vender más calidad a menor precio *¡ni a la inversa!* Es muy "peligroso" trabajar con un proceso productivo sin saber realmente cuál es su output. En producción, un paso depende del anterior y así sucesivamente hasta la distribución final. Incluso según el tipo de empresa, habrá que extender el Sistema de Calidad a la distribución final (p.e., aparatos electrodomésticos, bienes de servicio, automóviles, seguros).
- 3.- No se puede establecer un SAC en una empresa química sin extenderlo al laboratorio ya que es impensable la existencia de un Laboratorio Analítico trabajando en condiciones "desconocidas". En la mayoría de los casos, una ingente cantidad de toma de decisiones dependen de datos aportados por Laboratorio y éste es extensivo tanto a decisiones de Planta como a las de Alta Dirección (compra, venta, precios, suministradores, planificación).
- 4.- Por una simple necesidad del laboratorio y técnicos del mismo. Si en una Planta Industrial todos tienen un papel y unas responsabilidades, el Analista y el Químico responsable del Laboratorio no pueden ser menos y deben garantizar su trabajo en la extensión de lo posible.

Además, en las Industrias Químicas algunas reacciones son difíciles de controlar o son muy sensibles a pequeños cambios ambientales con lo cual la existencia de reacciones espúreas que deterioran el rendimiento no es tan extraño como se podría pensar incluso en procesos "bien" establecidos. Así puede suceder, que si Planta recibe un dato "extraño", la primera reacción sea la de dudar de Laboratorio y mandar repetir el análisis con todo lo que ello conlleva de gasto de reactivos, personal, tiempo de espera, lentitud en la toma de decisiones, creación de un clima de reproches, etc. Algo que es fácilmente evitable con la implantación de un SAC.

- 5.- La gran diversidad de puntos en los que los datos, opiniones y/o juicios de Laboratorio tienen importancia hace que los informes emitidos por éste deban ser correctos y fiables "más allá de toda duda razonable" o como establece en términos legales Fidler, la "diligencia debida" (FIDLER, 1990). Y es que no

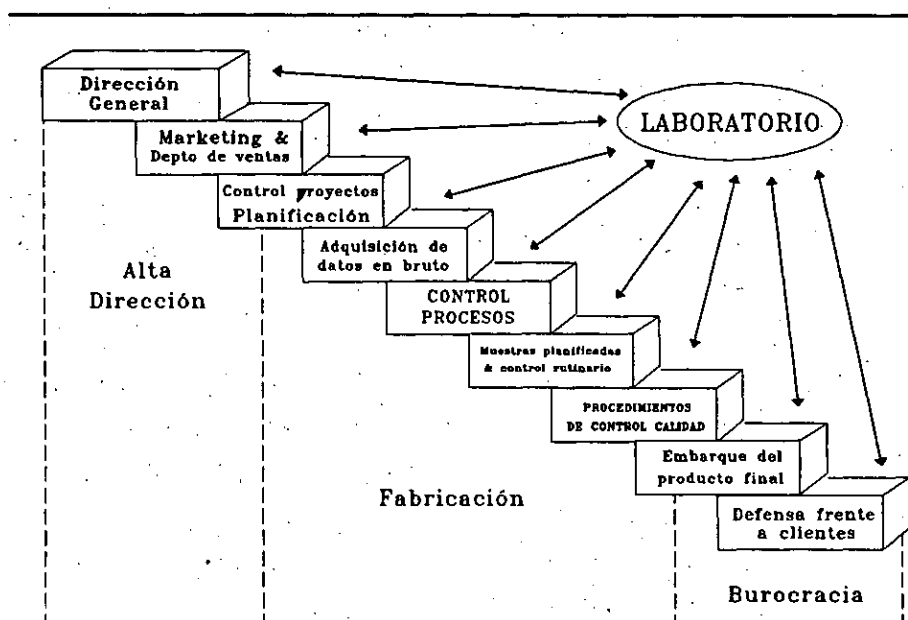
puede olvidarse que muchas empresas trabajan con productos directamente relacionados con la Salud y Seguridad humanas o con el control ambiental. Por lo que sus datos deber ser "asegurados en origen". Lo mismo deberá aplicarse a las diferentes administraciones cuya situación en este tema no es excelente.

- 6.- La satisfacción por el trabajo bien hecho; como motivación para los científicos y técnicos. Es una razón personal y subjetiva (y necesaria) frente a las otras, que son más objetivas y de carácter empresarial.

Considerando específicamente el laboratorio de una empresa por ser éste el problema particular de esta Memoria, los departamentos de una compañía que se ven afectados por las actividades del Laboratorio son o pueden ser, los siguientes (Figura 2):

- ▶ Alta Dirección (compras, ventas, precios, calidad, ...)
- ▶ Marketing y Ventas (publicidad, áreas y cuotas de mercado, calidades de venta, subproductos, precios, ...)
- ▶ Compras (materias primas, evaluación de suministradores, equipos, reactivos, materiales, ...)
- ▶ Unidades de Planta (ajuste de procesos, corrección y/o modificación de parámetros, control estadístico de procesos, cambio de formulación, ...)
- ▶ Procesos (planificación de producción, estudios de capacidad de procesos, planificación futura, control de producción, ...)
- ▶ Control Avanzado (diseño de nuevos sistemas, planificación futura, automatización, diseños informáticos, ...)
- ▶ Personal y Formación (técnicos, cursos de formación o reciclaje, capacitación de personal de Laboratorio y otros, ...)
- ▶ I + D
- ▶ Ingeniería de Procesos y Mantenimiento
- ▶ Relaciones Públicas (garantías, reclamaciones, ...)
- ▶ Asesoría Jurídica (reclamaciones, defensa de productos defectuosos, problemas medioambientales, salud pública, relaciones laborales, problemas contractuales de calidad y/o cumplimiento de especificaciones)

Así pues, no es descabellado pensar en el Laboratorio como uno de los corazones fundamentales de la fábrica. Como tal es vital saber cómo trabaja y asegurar sus "productos" -resultados-.



Ambiente en que trabaja el laboratorio industrial

Figura 2: Relaciones del laboratorio con los departamentos de la empresa

2.- MARCO NORMATIVO PARA UN SISTEMA DE CALIDAD

En el momento en que se aborda toda la casuística normativa y sus implicaciones, se entra en el concepto de "*Garantía de Calidad*", el cual es uno de los dos pilares de todo Sistema de Calidad. Esto se aborda con mayor extensión en el Epígrafe 3 de este mismo Capítulo.

2.1.- MARCO NORMATIVO PARA LA EMPRESA

Estrictamente, no se puede hablar de obligaciones legales en cuanto a sistemas de calidad. Como se indicó en el Capítulo I, es una decisión estratégica de empresa la que decide el inicio de la implementación de la Calidad en las actividades de la compañía. Es un acto voluntario que depende de factores externos e internos (ver Figura 3).

La única legislación aplicable a nivel FDA, UE o España es la recogida bajo la concepción de las Buenas Prácticas de Laboratorio (GLP). En el marco histórico presentado en el Capítulo I, aparecían como resultado de irregularidades descubiertas en las compañías farmacéuticas (administración de talidomida a mujeres embarazadas,

(CALMET, 1995)). A raíz de ese problema, las Buenas Prácticas de Laboratorio son un instrumento legal para ganar fiabilidad y establecer la protección general a los consumidores. De todas formas, su ámbito de aplicación no es general sino que queda restringido a (DIRECTIVA 87/18/CEE, 1987; RD 822/1993, 1993; RD 2043/1994) «ensayos no clínicos efectuados con fines reglamentarios de productos químicos (productos farmacéuticos, cosméticos, aditivos alimentarios, aditivos para piensos, plaguicidas y productos químicos industriales. Dichos ensayos tendrán como objetivos evaluar los riesgos potenciales de los mencionados productos en las personas, animales y el medio ambiente». Es evidente que cada empresa debe conocer y cumplir la legislación que le sea particular en su campo de actuación y que vendrá definida por acuerdos internacionales, legislación del país, de la Comunidad autónoma o Ayuntamiento. No obstante, este apartado se da por supuesto en esta discusión.

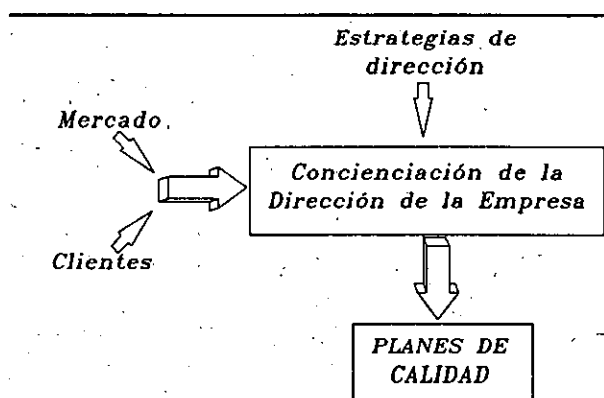


Figura 3: Condicionantes para instaurar la Calidad

El resto de las industrias no tienen obligación de proceder a su aplicación. Ahora bien, nótese como las GLP, en principio, sólo se aplican al laboratorio como directo responsable de la supervisión (o estudio). En principio, no se obliga en absoluto al resto de la Planta industrial. Por motivos de coherencia y lógica (la Calidad no se inspecciona, se fabrica) las empresas farmacéuticas y de los ramos antes citados, comenzaron a extender estas ideas a los procesos de fabricación (Buenas Prácticas de Fabricación (GMP), Buenas Prácticas de Gestión, etc.).

Como concepto más avanzado, surgió en otros campos de fabricación diferentes (mecánica, audio-sonido, automoción) la idea de la Calidad Total (especialmente liderada por Deming y toda la industria japonesa). Pero, por lo que acaba de explicarse, los Sistemas de Aseguramiento de la Calidad, no son obligatorios ni mandatorios. De hecho, no fue fácil alcanzar el consenso y hubo que esperar hasta el año 1985 para que surgiese el consenso de las normas ISO (de juventud evidente).

Su adopción es una decisión estratégica. Pueden tomarse o no, dependerá de lo

que los clientes exijan (CONTI, 1995) y qué fuerza tengan. De la misma forma, no es obligado tomar los estándares ISO, EN, UNE, pero ya que se decide adoptar la vía de la Calidad, lo lógico es hacerlo según la estructura general lógica y consensuada (libremente) por una gran cantidad de países (actualmente hasta 34, incluido España) y organizaciones.

En esencia, la estandarización busca la internacionalización de productos y servicios así como la facilidad de control e inspección. Precisamente éste fue uno de los motivos para que EEUU se decidiese recientemente a abordar plenamente las ISO; su problema era que tenían un número elevadísimo de normas desarrolladas por muy diversos organismos: la NAVY, el ejército, las compañías de coches, etc. (NADKARNI, 1993).

Una gran ventaja que se consigue al instaurar un SAC, es que las GLP están implícitamente consideradas ya que incluso en ellas se llega a afirmar la conveniencia de disponer de un Sistema de Calidad (denominado Sistema de Garantía de Calidad).

Surge ahora la pregunta, ¿todas las empresas tienen que cumplir los mismos requisitos de calidad? Intuitivamente es claro que no. No será lo mismo una empresa dedicada a la instalación de plantas "llave en mano" que un consulting medioambiental. Conscientes de ello, los comités de ISO, de acuerdo con la experiencia de diversas empresas, establecieron diversos grados de exigencias en los SAC. La recopilación típica (y tónica) son los párrafos de ISO 9004 (ISO-EN-UNE 9004, 1994):

- ▶ Cuando el suministrador debe asegurar la conformidad con los requisitos especificados durante el diseño, desarrollo, la producción la instalación y el servicio postventa, deberá aplicar el modelo ISO (-EN-UNE) 9001: *"Modelo para el aseguramiento de la Calidad en el diseño, el desarrollo, la producción, la instalación y el servicio post-venta"*
- ▶ Cuando el suministrador debe asegurar la conformidad con los requisitos especificados durante la producción, la instalación y el servicio postventa, deberá aplicar el modelo ISO (-EN-UNE) 9002: *"Modelo para el aseguramiento de la Calidad en la producción, la instalación y el servicio post-venta"*
- ▶ Cuando el suministrador debe asegurar la conformidad con los requisitos especificados únicamente en la inspección y en los ensayos finales deberá aplicar el modelo ISO (-EN-UNE) 9003: *"Modelo para el aseguramiento de la Calidad en la inspección y en los ensayos finales"*

En la versión anterior de las guías (1989), se consideraba que la diferencia entre los modelos debería reflejarse en la redacción y, efectivamente, los puntos que no aplicaban a cada modelo ya no se redactaban. En la nueva versión (1994) se han unificado los criterios de redacción, figuran todos los puntos en el mismo orden.

secuencial y cuando algún extremo no aplique, se indica expresamente. Otra diferencia importante con la versión anterior es la mayor incidencia que se hace en los estudios estadísticos. A esta nueva serie de normas se le conoce con el nombre de "verdes" porque comienzan a integrar el control ambiental de los procesos productivos. Si bien no son las directamente aplicables.

La diferencia esencial que se establece entre las GLP y los SAC se observa en el momento de la acreditación del laboratorio. Un sistema basado en las GLP acredita a un laboratorio como adecuado para realizar estudios en un determinado campo (p.e., un laboratorio dedicado a análisis de pesticidas) mientras que un sistema basado en ISO acredita sólo para realizar un ensayo o familia de ensayos o uso de una técnica (p.e., siguiendo con el ejemplo, DDT, DDE, Carbaril, Dieldrín). En este sentido, los sistemas basados en ISO son más estrictos.

Si bien es intrínsecamente cierto que toda empresa puede adoptar un sistema ISO para la calidad, últimamente se observa una cierta inquietud por su aplicación incontrolada e ilógica; efecto, sin duda, de un desconocimiento de la filosofía de los SAC. Básicamente hay dos puntos de discusión:

- 1.- Un SAC no asegura la buena calidad; podría ser posible que el sistema estuviese asegurando la "mala calidad que se produce" con lo cual poco se ha ganado (SIMON y HOES, 1994)
- 2.- El no conocer realmente qué es lo que influye en la calidad de un producto ha hecho que alguna gran empresa haya exigido a su contratista de mantenimiento de jardines que instaurase un SAC. Obviamente, el pequeño empresario hubo de hacerlo ya que para las PYMES, es la diferencia entre la supervivencia o el cierre. Ahora bien, parece obvio que hay empresas a las que no debe exigírsele este extremo, principalmente porque sus trabajadores y la dirección saben que es una tontería y lo que se logra es desprestigiar los SAC (DAY, 1995).

Una vez más, la palabra clave es competencia y sentido común (que es la esencia de todo SAC).

2.2.- IMPLANTACION DEL MARCO

Un tema importante a considerar aquí es qué empresas pueden afrontar el reto de la Calidad. Si sólo pueden hacerlo las multinacionales o las grandes, está bien, pero será poco útil (especialmente es España con un 99% de PYMES). La realidad es que toda empresa, independientemente de su tamaño puede acceder a un sistema de Calidad. Obviamente, lo mismo cabe decir para los laboratorios. De hecho, RELE tiene acreditado a un laboratorio formado por dos personas (PRADO, 1993).

La única diferencia sustancial estará en la organización y distribución del organigrama. Claramente, diversas funciones deberán recaer sobre la misma persona. Pero lo importante no es tener un organigrama perfectamente estructurado de la unidad de Garantía de Calidad, lo importante es cubrir los requisitos del SAC. Lógicamente, un laboratorio grande tendrá más trabajo y complicación que uno pequeño, por lo que las labores a realizar son proporcionales.

Los siguientes párrafos conceptualizan los requisitos a cumplir por los complejos industriales de tipo productivo (sin departamento de I+D) y que, por tanto, sigan la guía ISO-EN-UNE 9002. Un estudio más detallado de las GLP ya ha sido realizado por Sabater (SABATER y VILUMARA, 1988), Blanco (BLANCO, 1992) y Obiols (OBIOLS, 1990; OBIOLS y BLANCO, 1990; OBIOLS, 1991) y no se hará más incidencia en ello. En esta situación están la mayor parte de las plantas químicas productivas.

En el siguiente epígrafe se entrará con detalle en aquellos extremos que afectan más directamente al laboratorio. Debe quedar claro que si el laboratorio es independiente, lo que a continuación se resume deberá ser implementado también por él. En laboratorios dependientes de fábricas, el proceso queda englobado en la estructura general de la empresa.

Los números hacen referencia a los mismos que el Apartado 4 de ISO-EN-UNE 9002 (ISO-EN-UNE 9002, 1994), y se pueden considerar Secciones.

1.- Responsabilidad de la Dirección

- ▶ Establecer documentalmente y dar a conocer la política de la Calidad a seguir por los miembros de la empresa
- ▶ Organización,
 - establecer los grados de Responsabilidad y autoridad
 - disponer y movilizar Recursos económicos y de otros tipos
 - nombrar un representante de la dirección para temas de Calidad
- ▶ Establecer los mecanismos de revisión sistemática y periódica del SAC

2.- Sistema de la Calidad

- ▶ Deben establecerse procedimientos documentales de las generalidades del SAC a emplear y hacer referencia a las guías a utilizar
- ▶ Preparar los Procedimientos del sistema de la Calidad e implantar eficientemente el sistema

- ▶ Planificación de la Calidad,
 - preparación de los planes de Calidad
 - identificación y adquisición de los mecanismos de control, procesos o equipos que aseguren la calidad del producto
 - asegurar la compatibilidad del proceso de producción con la documentación aplicable
 - actualizar las técnicas de control, inspección y ensayo
 - identificar las verificaciones en las etapas convenientes para asegurar la calidad del producto
 - aclarar las normas de aceptación e identificar y preparar los registros de la calidad

3.- Revisión del Contrato

- ▶ Establecer y mantener al día procedimientos para establecer la documentación y coordinación referentes al contrato
- ▶ Revisión antes de aceptar un contrato para verificar que todos los requisitos están especificados y podrán ser cumplidos. En caso de diferencias, solventarlas.

4.- Control de diseño

- ▶ No aplica

5.- Control de la documentación y de los datos

- ▶ Establecimiento y mantenimiento de los procedimientos para controlar toda la documentación y datos relacionados con esta norma.
- ▶ Aprobación y distribución de documentos y datos: todos los documentos deben ser revisados y aprobados antes de su distribución por personal autorizado. Mantener lista de referencia de los documentos y que identifique versión vigente.
 - en los puntos necesarios deben estar las ediciones vigentes
 - los documentos no válidos u obsoletos se retirarán cuanto antes
 - los documentos obsoletos que se guarden con fines legales deben estar adecuadamente identificados
- ▶ Cambios en los documentos y en los datos
 - cualquier cambio en los documentos debe revisarse y aprobarse antes de su distribución por personal autorizado
 - establecer qué copias serán controladas por el SAC y cuáles no

6.- Compras

- ▶ Establecer y mantener procedimientos documentados para asegurar el producto contratado
- ▶ Evaluación del subcontratista
 - evaluación y selección de contratistas en función de aptitud para cumplir con el subcontrato
 - definir el alcance del control a que deberá someter el contratante a los subcontratistas
 - establecer y conservar registros de la calidad de los subcontratistas
- ▶ Los documentos de compra deben contener datos que describan el producto seleccionado
- ▶ Establecer procedimientos para la verificación de productos comprados
 - verificación por el suministrador en los locales del subcontratista: establecer los procedimientos
 - verificación por el cliente del producto subcontratado, la verificación por el cliente no exime al suministrador de su responsabilidad

7.- Control de los productos suministrados por los clientes

- ▶ Establecer y mantener al día procedimientos documentados para el control, almacenamiento y verificación de productos suministrados por el cliente (cadena de custodia de la muestra)

8.- Identificación y trazabilidad de los productos

- ▶ Establecer documentalmente los medios para identificar el producto desde la recepción y durante todas las etapas de la fabricación, entrega e instalación (trazabilidad)

9.- Control de los procesos

- ▶ Deben identificarse, planificarse y documentarse los procesos que afecten directamente a la calidad y debe asegurarse que se llevan a cabo en condiciones controladas
 - establecer los documentos que definen la forma de fabricar, instalar y el servicio post-venta
 - uso de equipos adecuados de producción, instalación y servicio post-venta y en condiciones ambientales adecuadas
 - cumplimiento de normas o códigos de referencia, planes de calidad o procedimientos documentados

- supervisión y control de los parámetros del proceso y características del producto
- aprobación de procesos y equipos
- criterios de ejecución del trabajo
- mantenimiento adecuado

10.- Inspección y ensayo

- ▶ Generalidades: establecer y mantener al día procedimientos documentados para las actividades de inspección y ensayo para verificar que se cumplen los requisitos especificados del producto (indicar o referenciar especificaciones del producto)
- ▶ Inspección y ensayos de recepción
 - asegurar que el producto recibido no es empleado hasta que haya sido inspeccionado y comprobar que cumple los requisitos especificados
 - determinar la intensidad y naturaleza de inspección de recepción según el control realizado en las instalaciones del subcontratista
 - si se emplea producto sin verificar, identificar la producción para que sea posible reemplazarla
- ▶ Inspección y ensayos en proceso
 - inspeccionar los productos tal y como se establece en el Plan de Calidad
 - conservar el producto hasta que se hayan completado las inspecciones y ensayos requeridos o hasta recibir los informes necesarios
- ▶ Inspección y ensayos finales
 - realizar todas las inspecciones y ensayos finales según lo previsto en el Plan de Calidad
 - no autorizar la salida de ningún producto hasta que se hayan realizado satisfactoriamente todas las acciones especificadas
- ▶ Registros de inspección y ensayo
 - establecer y conservar todos los registros que prueben que los productos han sido inspeccionados o ensayados, indicando claramente si han superado o no las inspecciones y ensayos
 - si el producto no supera la inspección y ensayo, aplicar los procedimientos para productos no conformes
 - los registros deben especificar la autoridad de la inspección

11.- Control de los equipos de inspección, medición y ensayo

- ▶ Deben establecerse y mantenerse al día procedimientos documentados para controlar, calibrar y realizar el mantenimiento y ajuste de los equipos de

inspección, medición y ensayo (incluido el soporte lógico usado en los ensayos)

- cuando se utilice como método de inspección un programa informático o unas referencias comparativas, como materiales de ensayo, éstos deben ser confirmados para demostrar que son capaces de verificar la aceptabilidad del producto (material/ equipo patrón)

► **Procedimientos de control**

- se determinará qué medidas deben realizarse, exactitud requerida y seleccionar los procedimientos
- identificar todos los equipos de inspección, medición y ensayo que puedan afectar a la calidad del producto; calibrarlos y ajustarlos a intervalos definidos o antes de su utilización, contra equipos certificados que tengan una relación válida y conocida con patrones internacionales o nacionales reconocidos. Cuando no existan tales patrones, debe documentarse la base de la calibración
- definir el proceso empleado para la calibración, incluyendo identificación del equipo, frecuencia, localización, método de comprobación y criterios de aceptación y acciones que deben tomarse cuando los resultados no sean satisfactorios
- identificar los equipos de inspección, medición y ensayo con marcas claras que indiquen su estado de calibración
- conservar los registros de calibración
- evaluar y comentar la validez de los resultados de las inspecciones y ensayos realizados con anterioridad cuando se comprueba que los equipos no estaban bien calibrados
- asegurar que el manejo, conservación y almacenamiento de los equipos no alteran su exactitud ni adecuación al uso
- proteger las instalaciones de inspección, medición y ensayo, incluyendo tanto materiales de ensayo como soportes lógicos, frente a desajustes

12.- Estado de inspección y ensayo

- Establecer y mantener al día procedimientos para identificar el estado de inspección y ensayo del producto de forma que se pueda saber su conformidad o no con las inspecciones y ensayos realizadas. Asegurarse de que sólo se expiden productos que han superado las inspecciones y ensayos.

13.- Control de productos no conformes

- Establecer y mantener al día procedimientos documentados para asegurar que cualquier producto no conforme con los requisitos establecidos no se utilice o se instale

- ▶ Definir responsabilidades para el examen de productos no conformes y quién tiene autoridad

14.- Acciones correctoras y preventivas

- ▶ Establecer y mantener al día procedimientos documentados para implantar acciones correctoras y preventivas. Serán aquellas acciones tomadas para eliminar las causas de las no conformidades reales o potenciales
- ▶ Las acciones correctoras deben incluir
 - tratamiento eficaz de reclamaciones de clientes e informes de no conformidades
 - investigación de la causas de las no conformidades
 - determinación de las acciones correctoras para eliminar las causas de las no conformidades
 - aplicación de controles para asegurar la ejecución de la acciones correctoras
- ▶ Las acciones preventivas deben incluir
 - usar todas las fuentes de registros para detectar, analizar y eliminar las causas potenciales de las no conformidades
 - determinar los pasos necesarios para resolver cualquier problema que requiera acciones preventivas
 - aplicación de controles para verificar que las acciones preventivas son eficaces
 - la información sobre las acciones realizadas se remite a la dirección para su revisión

15.- Manipulación, embalaje y entrega

- ▶ Establecer y mantener al día procedimientos documentados para la manipulación, almacenamiento, embalaje, conservación y entrega de productos
- ▶ Proveer de los métodos de manipulación que eviten daño o deterioro
- ▶ Emplear áreas o locales de almacenamiento que eviten daño o deterioro
- ▶ Controlar los procesos de envasado, embalaje y marcado (incluidos los materiales utilizados) para asegurar la conformidad con los requisitos especificados
- ▶ Establecer los métodos adecuados para asegurar la correcta conservación y separación de los productos
- ▶ Establecer medidas para proteger la calidad después de las inspecciones y ensayos

finales

16.- Control de los registros de calidad

- ▶ Establecer y mantener al día procedimientos documentados para identificar, recoger, codificar, acceder a, archivar, guardar, mantener al día y dar un destino final a los registros de la calidad
- ▶ Conservar los registros de la calidad para demostrar la conformidad con los requisitos especificados. Los registros de los subcontratados deben figurar con esta documentación
- ▶ Todos los registros de la calidad deben ser legibles y estar guardados y conservados de forma que puedan recuperarse fácilmente y en instalaciones que eviten su daño, deterioro o pérdida

17.- Auditorías internas de la calidad

- ▶ Establecer y mantener al día procedimientos documentados para planificar y llevar a cabo auditorías internas de la calidad para determinar la eficacia de sistema de la calidad
- ▶ Las auditorías deben realizarlas personal independiente de la actividad que se esté auditando
- ▶ Los resultados de las auditorías deben registrarse y transmitirse al personal que tenga responsabilidad en el área auditada para realizar cuantas acciones correctoras fuesen necesarias para corregir las deficiencias detectadas
- ▶ Las actividades de seguimiento de las auditorías deben verificar y registrar la implantación y eficacia de las acciones correctoras

18.- Formación

- ▶ Establecer y mantener al día procedimientos documentados para determinar las necesidades de formación y adiestramiento y proporcionar formación a todo el personal que realice actividades que afecten a la calidad. El personal debe estar cualificado para las tareas específicas que le hayan sido asignadas. Deben conservarse los registros de formación del personal

19.- Servicio post-venta

- ▶ Cuando proceda, deberán establecerse y mantenerse al día procedimientos documentados para realizar el servicio post-venta y verificar que dicho servicio

cumple los requisitos especificados

20.- Técnicas estadísticas

- ▶ Debe identificarse la necesidad de técnicas estadísticas para establecer, controlar y verificar los procesos y características de los productos
- ▶ Deberán establecerse y mantenerse al día procedimientos documentados para implantar y controlar la aplicación de las técnicas estadísticas empleadas

2.3.- MARCO NORMATIVO PARA LA IMPLANTACION DEL SISTEMA DE ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD EN EL LABORATORIO.

Ante todo, un programa de Aseguramiento de la Calidad aplicado a un laboratorio es el conjunto de todas aquellas acciones planificadas y sistemáticas necesarias para garantizar que los resultados aportados por el laboratorio están adecuadamente libres de error (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1995) y responden al problema para el que ha sido requerida la intervención del laboratorio. Una vez más, se comprueba que las guías internacionales son bastante generalistas y dejan libertad a cada empresa para que ella (y/o sus clientes) definan cuánto es "adecuadamente" y qué "acciones" va a tomar. Se dispone de unas guías de mínimos pero el desarrollo particular y el grado de exigencia a alcanzar corresponde a cada laboratorio.

Dado que la empresa está trabajando en un marco legal al nivel de Aseguramiento de la Calidad, el Laboratorio queda -por definición de pertenencia- inmerso en tal marco legislativo. Sin embargo, es bien cierto que laboratorio (como cualquier otro departamento) tiene una serie de peculiaridades que hacen necesario estructurar un sub-sistema especial adaptando el ya definido para la empresa. Las raíces deben estar plenamente encajadas en el Sistema Global de la empresa (el MAC y el MAPRO).

En este caso, laboratorio integrado en una refinería de petróleos, el modelo elegido es el descrito por (ISO-EN-UNE 9002) y desde aquí habrá de iniciarse el estudio.

Como punto de arranque se ha de buscar qué piden los clientes (externos e internos). En virtud de lo que ellos necesiten inspeccionar, medir, estudiar o analizar deberá extenderse el Sistema en más o menos grado a uno u otro ensayo. En todo caso, la estructura base será siempre la misma y es la que aquí se pretende mostrar.

De las necesidades de ambos tipos de clientes se obtendrá un listado (generalmente abultado) de ensayos que deberán realizarse para controlar la Planta y el Producto final -como tareas mínimas-. Una forma sencilla de operar es preparar una recopilación que recoja los productos a incluir en el sistema de calidad y, para cada uno de ellos, los ensayos correspondientes. Este hecho es bastante frecuente ya que en un

laboratorio se suele tener un conjunto de ensayos introducidos en el Sistema de Calidad y otros no incluidos en el mismo (por ejemplo, las actividades rutinarias están incluidas en el Sistema pero no ensayos aislados que pudiesen realizarse). Otra decisión frecuente es acreditar la empresa (laboratorio) para una línea de producto pero no para otro.

Una vez definido claramente sobre qué se quiere actuar, viene el momento de trabajar en el otro pilar del Sistema de Aseguramiento de la Calidad: El marco vigente.

Para un laboratorio, la selección del marco normativo en que basarse es relativamente fácil. Por un lado deberá seguir aquello que se ha establecido para el resto de la compañía; es decir, deberá cumplir todos los requisitos exigidos por el modelo ISO 9000, EN 29000 o UNE 66900 (son equivalentes) que se haya seleccionado. De esta forma, los primeros pasos del Sistema de Calidad ya han sido dados, a saber:

- ✓ Establecimiento de la Política de Calidad
- ✓ Revisión de contratos y especificaciones
- ✓ Control general de la documentación
- ✓ Compras, contratos y subcontratación general
- ✓ Directrices generales de Inspección y Ensayo
- ✓ Directrices generales de las Auditorías
- ✓ Directrices generales de Control de los Equipos de Inspección, Medición y ensayo
- ✓ Directrices para establecer las Acciones Correctivas
- ✓ Almacenamiento y embalaje
- ✓ Sistemas de registros de la calidad
- ✓ Seguridad en el lugar de trabajo
- ✓ Planes generales de formación y adiestramiento del personal

Si se tratase de un laboratorio independiente, habría que proceder a su establecimiento. En realidad, debe reconocerse que las series EN 45000 (UNE 66-500) si bien se han diseñado específicamente para laboratorios de ensayo, no son más que una profundización de las series principales EN 29000 (UNE 66900). De hecho, la norma ISO 25 (ISO 25, 1990), que suele ser tomada como guía universal, no hace sino referenciar la serie ISO 9000 como punto de partida, especialmente el modelo ISO 9002 para los laboratorios donde no se haga I+D (como, claramente, es el caso del laboratorio englobado en una planta productiva). Pese a que gran parte del trabajo ya se ha simplificado (para ser exacto hay que decir que ya hubo de hacerse con anterioridad para establecer el Sistema de Calidad en el complejo industrial), queda, no obstante, una ardua tarea por realizar ya que deberán resolverse cuestiones tales como:

- ▶ Listado (actualizado) de ensayos sometidos al SAC
- ▶ Búsqueda y selección de la metodología de ensayo (niveles nacional e internacional o creación propia)
- ▶ Redacción de los métodos de ensayo

- ▶ Discusión y redacción de las instrucciones de trabajo
- ▶ Discusión, preparación y redacción de los métodos de calibración, establecer la periodicidad
- ▶ Asignación de las labores de mantenimiento y ajustes de equipos
- ▶ Diseño del formato de los certificados de productos finales
- ▶ Diseño de las codificaciones de muestras, material, reactivos, equipos, documentación (en armonía con el resto del Sistema)
- ▶ Diseño de formatos de listados y fichas de:
 - * Patrones
 - * Reactivos
 - * Equipos
 - * Materiales
- ▶ Establecimiento de los planes de control
- ▶ Diseño de la estadística y estudios estadísticos
- ▶ Trazabilidad de patrones y medidas
- ▶ Otros (cuyo número puede ser elevado dependiendo del laboratorio y grado de Calidad al que se quiera llegar)

Todos estos puntos han de ser considerados como indispensables y serán los que analicen en primer lugar los Auditores del Sistema, muy especialmente cuando quiere acreditar/homologar el laboratorio. Afirmación, por cierto, recogida en los anexos de la propia guía RELE para la acreditación de laboratorios que realizan ensayos químicos (RELE C-CSQ-01, 1994)

Dentro de lo que es el marco normativo, hay una serie de directivas de la UE (CEE) que ayudan a clarificar ideas y conceptos a aquellos que no las aplican directamente (nótese su juventud). Por tratarse de directivas de obligado cumplimiento, adoptan la fórmula de principios de buenas prácticas de laboratorio (GLP):

- ▶ Directiva del Consejo de 18 de Diciembre de 1986 acerca de las disposiciones legales relativas a la aplicación de los principios de buenas prácticas de laboratorio y al control de su aplicación para las pruebas sobre las sustancias químicas (DIRECTIVA 87/18/CEE, 1986). Es el punto de partida por el cual se exige el cumplimiento de las buenas prácticas de laboratorio especificadas por la OCDE, en 1981 en determinados productos.
- ▶ Directiva del Consejo de 9 de Junio de 1988 relativa a la inspección y verificación de las buenas prácticas de laboratorio (DIRECTIVA 88/320/CEE, 1988). Modificada por la Directiva de 18 de Diciembre de 1989 por la que se adapta al progreso técnico el Anexo de la Directiva del Consejo 88/320/CEE sobre la inspección y verificación de las buenas prácticas de laboratorio (DIRECTIVA 90/18/CEE, 1990).

- Directiva del Consejo de 28 de Julio de 1989 relativa a la aceptación por la CEE de una Decisión-Recomendación de la OCDE (Decisión de 12 de Mayo de 1981) sobre el cumplimiento de los principios de buenas prácticas de laboratorio (DIRECTIVA 89/569/CEE, 1989).

En España, la trasposición es muy reciente (tras una llamada de atención de la UE por ser de los últimos países en realizarla). Hay dos documentos que deben ser citados:

- Real Decreto 822/1993, de 28 de Mayo por el que se establecen los principios de buenas prácticas de laboratorio y su aplicación en la realización de estudios no clínicos sobre sustancias y productos químicos.
- Real Decreto 2043/1994 de 14 de Octubre sobre la inspección y verificación de buenas prácticas de laboratorio.

Destacar, para finalizar este epígrafe, que de toda la normativa existente sólo se obtendrán características generales a cumplir. La implementación detallada y otros muchos detalles son tareas a desarrollar en el propio laboratorio. Constituyen lo que se denomina el "know how" de cada compañía (laboratorio). Es cierto que las personas que han pasado por ese camino pueden enseñar muchas cosas pero nada ni nadie evitará el trabajo que cada uno deberá afrontar. El Departamento de Química Analítica de la Universidad de A Coruña ha colaborado o colabora en la implementación de Sistemas de Calidad desde ambos puntos de vista ya que, además de los resultados de esta memoria, se participa en la implementación de un SAC en una empresa de asesoría y estudios ambientales (tamaño PYME).

3.- DOCUMENTACION MAESTRA DE UN SISTEMA DE CALIDAD: GARANTIA DE CALIDAD

En este apartado se ha intentado resumir el proceso general de creación de un Sistema de Calidad para el laboratorio. Necesariamente se ha de ser breve y esquemático ya que resulta casi inviable redactar todas las acciones que se han realizado o se pueden realizar. El objetivo clave es presentar una idea general que pueda servir para todos los casos.

La estructura diseñada no es una verdad absoluta, pero es la más empleada por todas las empresas, las grandes compañías auditoras (Loyds, Bureau Veritas, Coopers & Lybrand, etc.). A grandes rasgos, es la estructura que sugiere RELE (RELE, 1988). El estudio se ha restringido (por razones obvias) sólo a aquello que más directamente afecta al laboratorio, lo que no quiere decir que esos sean los únicos puntos en que deba participar activamente.

Tampoco se explican con detalle los procesos de Control de la Documentación, Revisión ni Auditorías ya que todo ello probablemente requeriría una Memoria Doctoral más amplia.

Esta es la parte más ardua y tediosa de toda implantación de un Sistema de Aseguramiento de la Calidad y se engloba en lo que se denomina Evaluación de la Calidad (Quality Assessment). En efecto, es muy frecuente estudiar conceptualmente un proceso de calidad desde dos puntos de vista (VALCARCEL y RIOS, 1992):

- ▶ **Garantía (Evaluación) de la Calidad (Quality Assessment)** o conjunto de actividades encaminadas a planificar, gestionar y documentar que se sigue eficientemente un Sistema de Aseguramiento de la Calidad (Quality Assurance)
- ▶ **Control de Calidad (Quality Control)** o conjunto de actividades encaminadas a aplicar el desarrollo documental del SAC, evaluar la calidad del producto y corregir desviaciones del estándar

Resulta evidente a partir del epígrafe anterior que un SAC (y ese es el principal inconveniente que siempre se le atribuye) genera una cantidad de documentación francamente respetable. Pero es que, además, la Sección 16 antes vista es fundamental para preparar, mantener y auditar un sistema de Calidad.

La forma más usual de implementación de la documentación del SAC (Garantía de la Calidad) es mediante el uso de "bloques de documentos maestros". Podría definirse un "bloque de documentos maestros" como un conjunto de documentos del sistema de calidad que tienen alguna relación entre ellos y que constituyen una unidad lógica.

La operativa más extendida consiste en preparar un documento principal donde se recoge toda la política de calidad de la empresa y algunos documentos esenciales. Puede considerarse como la raíz de la estructura de Calidad. En este documento se establece la declaración de Calidad de la empresa y los diferentes medios que se dispondrán para ello. En general, suele ser una trasposición de la guía ISO que se emplee como modelo, donde se desarrollan un poco más las diferentes Secciones que antes se enumeraron y (esto ya es importante) comienzan a citarse documentos que después deberán ser escritos (se dice que la trazabilidad de cualquier documento empleado debe llegar a este primer "bloque maestro").

Este primer "documento maestro" (que recibe el nombre de Manual Corporativo, Manual de Calidad o Manual de Aseguramiento de la Calidad -MAC-) constará de 20 capítulos o Secciones que serán reflejo puntual de cada una de las establecidas por la serie ISO 9000. La razón de crear "bloques de documentos maestros" es el volumen inmanejable que se podría alcanzar si tratásemos de meter todos los métodos de compras, fabricación, ensayo, calibración, etc. en un sólo volumen físico.

Pero es que además, el Manual de Calidad es un instrumento corporativo de negocios. Quiere ello decir que si un cliente solicita una copia (no sometida a control) para analizar si realmente le interesa hacer negocios con la empresa, puede recibir esta copia. Obviamente, no interesa que sepa todo lo que se hace (entre otras cosas porque podría ser una vía de espionaje industrial), por lo que no se le darán los procedimientos detallados, aunque sí se le puede dejar la filosofía general de trabajo y la relación de actividades que se realizan en relación con la calidad. Esta es una forma de ganar la confianza del cliente.

En la elaboración del MAC, colaboran todos los departamentos de la empresa ya que será su documento de referencia y, muy especialmente, es el momento donde la Alta Dirección debe ejercer su influencia para armonizar todos los sistemas de trabajo. En especial, es el momento en el que laboratorio establece el modelo de Garantía de Calidad.

En el MAC se hará referencia a todos los documentos esenciales del sistema (por Secciones), entre ellos, los siguientes (sólo se indican los relacionados con el laboratorio y se estudian con más detalle en el punto siguiente):

- ▶ Listado de métodos de ensayo, referencia a normativa y codificación
- ▶ Listado de métodos de calibración
- ▶ Listado de equipos de inspección, medición y ensayo del laboratorio
- ▶ Formato de los documentos a emplear
- ▶ Responsabilidades en la aprobación de datos e informes (englobado en la Sección general correspondiente)
- ▶ Referencia a métodos estadísticos empleados
- ▶ Requisitos de formación (englobado en la Sección general correspondiente)
- ▶ Tratamiento de reclamaciones (englobado en la Sección general correspondiente)

Debe tenerse en cuenta que ningún documento que se cite podrá ser obviado, motivo por el cual el MAC es una excelente guía para ir realizando el trabajo.

Ahor bien, ello no quiere decir que todos esos listados se incluyan en el MAC, más bien, el MAC es el lugar de referencia de los documentos principales y donde se establecen acciones generales. Posteriormente ahora se estructurarán todos los documentos ya relacionados y aquellos que irán surgiendo. Este nuevo conjunto de "documentos maestros" ya recopila todos los métodos de ensayo, calibración, control de equipos, procedimientos de fabricación, compras, gestión de recursos humanos, etc. que serán los desarrollados por los técnicos competentes en cada Departamento de la empresa o laboratorio. Puede llamársele Manual de Métodos, Manual de Procedimientos Operativos (MAPRO) o Relación de Procedimientos.

Por razones de manejabilidad y comodidad, resulta sensato crear un Tomo para cada unidad de trabajo de la empresa (laboratorio). Así, p.e., el Tomo III del MAPRO recoge todos los documentos esenciales del laboratorio (OBIOLS, 1995). A su vez, un

método de ensayo o de calibración puede generar la necesidad de más documentos (las fichas que se describen en el siguiente punto, formatos de informes, estudios estadísticos, instrucciones de uso, de limpieza, de mantenimiento, etc.).

También por comodidad, suele crearse un nuevo "tomo" que se puede llamar Manual de Instrucciones y Documentos (MIDO), el cual recoge todos los formatos y listados de documentos necesarios para ejecutar el trabajo (formato de los libros de ensayo, listado de fichas de materiales, listado de patrones en uso, instrucciones de manejo de equipos, de limpieza del material de vidrio, de control del material en uso, etc.)

Debe tenerse cuidado con las referencias cruzadas y con las revisiones ya que no debe quedar en uso un documento obsoleto cuando se dice que se ha actualizado, por esto, los listados de cualquier tipo suelen tener un apartado llamado "Revisión" donde se hace constar la revisión en uso.

Otro punto importante es que en toda la documentación debe figurar la codificación, fecha, y firmas de las personas que la han preparado, revisado y autorizado su uso (aprobación o validación). Si bien debe tratar de agilizarse al máximo todo este capítulo burocrático.

La Figura 4 resume estas ideas

4.- RELACIONES ENTRE EL LABORATORIO, MAC Y MAPRO

Una de las razones para hablar de entrecruzamiento entre el laboratorio, el MAC y MAPRO, es que las actividades del laboratorio no quedarán bien definidas sino se integran en la empresa y viceversa, el SAC general no estará bien si no contempla las necesidades de sus departamentos y posibles conexiones interdepartamentales (el caso paradigmático en este sentido son las actividades de compras, mantenimiento e informática).

A la hora de iniciar el trabajo, lo más sensato es no "reinventar lo ya inventado" y arrancar del marco diseñado por ISO-EN-UNE 9002 (o bien la EN-UNE 45001) particularizando a cada caso. Tampoco se trata de romper con todo lo que ya se hace en el laboratorio. Lejos de ello, lo que sí debe estudiarse es qué se hace actualmente, cómo, en qué circunstancias y con qué problemas. Es claro que no todo se hace mal, recópflese y analícese qué cosas se pueden mantener y cuáles deben modificarse o eliminarse.

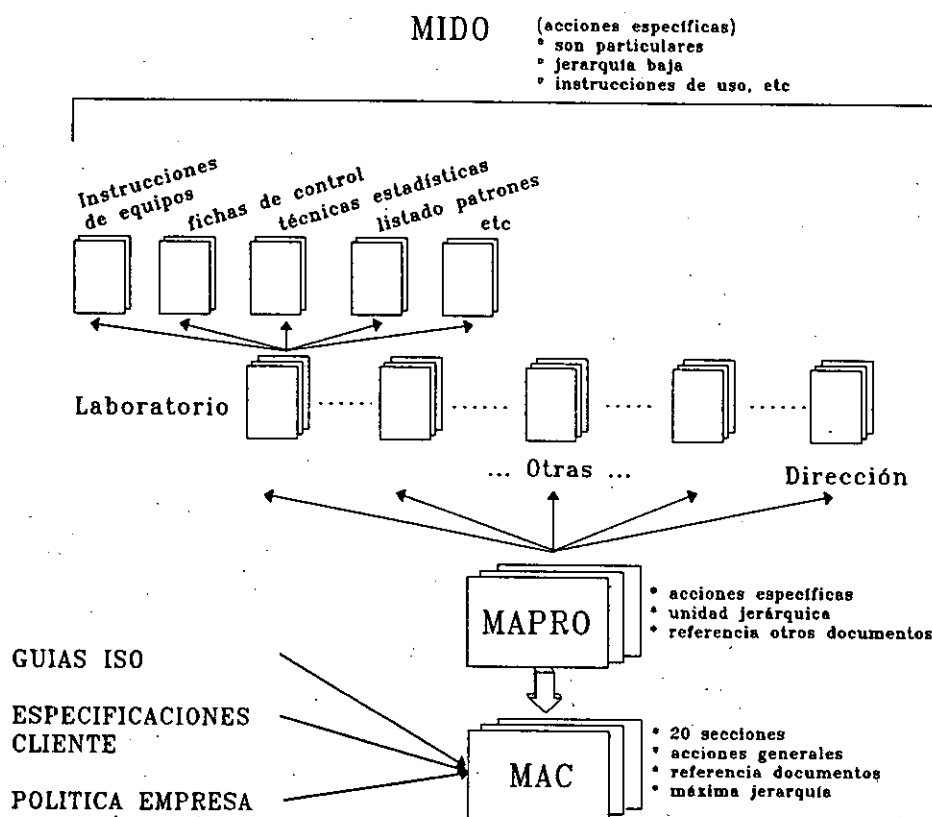


Figura 4: Estructura en árbol de la documentación del SAC (ver texto)

Tanto por seguimiento de la normativa como por claridad expositiva, ésto es lo que se intenta en el resto del capítulo donde sólo se toman los puntos de la guía ISO 9002 (ISO-EN-UNE 9002, 1994) que aplican de forma más específica al laboratorio.

Para ello hay que centrarse en las Secciones 4.10 (Inspección y Ensayo), 4.11 (Control de los equipos de inspección, medición y ensayo) y la 4.12 (estado de inspección y ensayo) de la guía ISO 9002 que son las típicamente específicas para el Laboratorio. Abreviadamente, les llamaremos "Secciones 10, 11 y 12 de la Norma". Simultáneamente, se irá introduciendo la norma EN-UNE 45001 (EN 45001, 1989; UNE 66-501, 1991) y las guías de RELE. También se irán dando indicaciones acerca de la necesidad de crear procedimientos o implicar a otros departamentos en distintos asuntos (p.e., compras y suministradores). Se da por supuesta la necesidad de revisión y puesta al día de los procedimientos documentales implicados. Cuando no se indica nada, se entiende que la

acción a tomar es responsabilidad directa del laboratorio, si se indica otro responsable, laboratorio puede actuar como "asesor".

Los siguientes párrafos tratan de explicar y desarrollar aquellos conceptos e ideas que están implícitos en el espíritu de la norma (que es muy sucinta)

4.1.- SECCION 10: INSPECCION Y ENSAYO

4.1.0.- Objeto

Describir las líneas directrices establecidas para asegurar que las materias primas, aditivos y productos cumplan los requisitos especificados, para prevenir el uso, fabricación y venta de productos no conformes. Con palabras más típicas del laboratorio, podría denominarse "Muestreo y Análisis".

4.1.1.- Alcance

Esta Sección es aplicable a:

- ▶ Recepción de materias primas y aditivos en el complejo industrial correspondiente
- ▶ Control de productos durante la fabricación
- ▶ Inspección y ensayos finales (productos terminados)

4.1.2.- Análisis de materias primas

Obviamente, la materia prima en una refinería son los petróleos que le llegan, aunque distan mucho de tener propiedades o composiciones análogas. En consecuencia, debe prepararse un listado de ensayos a realizar antes de que cualquier crudo de petróleo o pool de crudos entre en el primer paso del proceso productivo (desalinizador y hornos de calentamiento).

4.1.2.a.- Análisis preliminares de crudo recibido

- ▶ densidad específica, densidad API del crudo
- ▶ contenido en agua y sedimentos
- ▶ contenido de azufre

Esto implica:

- ▶ Crear un procedimiento para la recepción del crudo, incluido y

- codificado en el MAPRO (no es misión directa de laboratorio)
- ▶ Crear un procedimiento de muestreo para el crudo
- ▶ Crear (adaptar, adoptar) tres métodos de ensayo, uno para cada uno de los citados antes
- ▶ Crear tres métodos de calibración (uno para cada ensayo)
- ▶ Codificar todos los métodos, citarlos en el MAC e introducirlos en el MAPRO, (responsables de gestión de la calidad y laboratorio)
- ▶ Controlar (cuando proceda, hacer constar los ítem en el MAC) las necesidades de:
 - * Equipos específicos (listar en MAC)
 - * Material específico
 - * Reactivos especiales
 - * Patrones certificados (listar en MAC)
 - * Entrenamiento del personal

Ahora bien, el laboratorio también deberá considerar que tiene materias primas, de ahí que un tema que deba considerar son los reactivos empleados.

En lo que se refiere al uso de reactivos, su grado (incluido el del agua) debe estar definido en el procedimiento de ensayo correspondiente, junto con las recomendaciones de uso y posibles precauciones. Siempre que se pueda, se comprarán reactivos cuyas casas fabricantes tengan implementadas normas ISO (lo cual es fácil de saber ya que desde hace unos dos/tres años, lo hacen constar en todos sus anuncios publicitarios). En caso de reactivos especialmente complicados (p.e., reactivo de Karl-Fisher para determinar la humedad) convendrá que nos expidan un certificado de adecuación que -obviamente- se habrá pedido con anterioridad a la recepción del producto. Un laboratorio no puede dedicarse a analizar si los productos químicos que recibe son o no adecuados a sus necesidades. En consecuencia, este es uno de los momentos donde debe finalizar la responsabilidad del laboratorio y comenzar la del fabricante de productos químicos. La obligación del laboratorio es estar enterado de qué hay en el mercado y conocer la reputación de las casas comerciales. En su caso, habrá que establecer conciertos de calidad y/o peticiones de certificados de calidad.

En lo que se refiere a la preparación de disoluciones, cada una de ellas debe estar perfectamente etiquetada y con antigüedad inferior a la fecha de caducidad (si procede). Esto hace que haya que crear un Documento en el cual se explique el formato general de la "Etiqueta de Disolución" (un ejemplo se presenta en la Figura 5). Normalmente, estas etiquetas se compran a una imprenta con la única precaución de indicar que empleen un adhesivo resistente ya que estarán sometidas a un ambiente agresivo.

JMAG S.L. _____		Laboratorio _____
DISOLUCION		
CONCENTRACION		
CONSERVAR EN		
OBSERVACIONES		
Fecha preparación	Preparada por	Caducidad

Figura 5: Ejemplo de etiqueta adhesiva para identificar disoluciones en el laboratorio

4.1.2.b.- Aditivos

Cuando proceda, Laboratorio realizará un control de los aditivos a emplear en la refinería. Esto implica que dado que la mayoría de los aditivos son patentes (por tanto bastante protegidas a nivel legal y desconocidas a nivel químico) se suele hacer un control mínimo. En todo caso, habrá que crear una Instrucción de Trabajo que deberá codificarse en el MAC y englobarse en el MAPRO.

4.1.3.- Inspección y ensayos durante la fabricación

- ▶ Control de Procesos en unidades productivas
- ▶ Análisis de productos mediante rutinas de inspección establecidas
- ▶ Establecer métodos de ensayo a usar
- ▶ Establecer el control y mantenimiento de equipos (consideraciones generales)

Esto implica:

- ▶ Definir, crear y redactar Procedimientos y/o Instrucciones de trabajo (algunas de las cuales correrán a cargo del laboratorio si se implican equipos que estén bajo su supervisión)
- ▶ Crear listados de Procedimientos de Ensayo (redactar, codificar e introducir en el SAC). La codificación entra en el MAC, la redacción en el MAPRO

- ▶ Se redacta un Procedimiento de Calibración General para la Planta y otro para el Laboratorio (puesto que sus características son diferentes). Son declaraciones y guías generales por las que se guiarán todas las demás normas que puedan derivar
- ▶ De los protocolos de ensayo y calibración, se derivan una gran cantidad de Documentos (Procedimientos de ensayo, de calibración e instrucciones de trabajo) que deben ser codificados, elaborados y archivados.

4.1.4.- Inspección y ensayos finales

- ▶ Se realizarán las inspecciones y ensayos finales de acuerdo con lo previsto en los Procedimientos escritos, Normas nacionales e internacionales y Especificaciones de Productos (especificaciones contractuales) para garantizar que se satisfacen los requisitos del contrato.

Un ejemplo típico de especificaciones que se manejará bastante en capítulos sucesivos de esta Memoria es la DERD 2494 (DERD 2494, 1994) o la ASTM D1655 (ASTM D1655, 1995) utilizadas para definir los parámetros de calidad del queroseno (combustible de la aviación a reacción). En esencia se trata de un listado de normas de ensayo y algunos comentarios que se recopilan para tomar como base de trabajo en las relaciones contractuales.

- ▶ Ningún producto será expedido sin su correspondiente Certificado de Calidad.

Esto implica:

- ▶ Crear, codificar y redactar los métodos de ensayo necesarios para controlar el Producto Final si éstos no coinciden con los de producto intermedio
- ▶ Crear, codificar y redactar los métodos de calibración, instrucciones y documentos generados como consecuencia de lo anterior
- ▶ Crear el/los Formato/s del Certificado de Calidad expedido por Laboratorio.

4.2.- COMENTARIOS ACERCA DE LOS PROTOCOLOS DE TRABAJO

Los protocolos, métodos, procedimientos o normas de ensayo y de calibración

(incluso instrucciones de trabajo de los equipos), se suelen agrupar bajo el término "Procedimientos Normalizados de Trabajo" -PNT- (SABATER y VILUMARA, 1988; OBIOLS, 1995; VALCARCEL y RIOS, 1992) o "Standard Operating Procedures" -SOP- (FEIGEMBAUM, 1990; GARFIELD, 1993; GARNER et al, 1992) y dado que ellos constituyen la base fundamental del Sistema de Calidad en laboratorio, merecen un estudio, siquiera breve por su importancia y por no ser trivial su implementación.

Aquí debe introducirse un tema importante, y es que, en general, un laboratorio está implicado en relaciones comerciales. En este sentido, no es lo más frecuente que las normas sean propias del laboratorio; en general, se emplean métodos de ensayo reconocidos por organismos terceros. Ahora bien, en el campo petroquímico, las normas no son españolas (si bien se han hecho transposiciones de algunas mediante el comité correspondiente del INTA -Instituto Aeroespacial Eduardo Torroja-) por lo que el proceso de adaptación y adopción de los procedimientos debe ser hecha por personal de la empresa con un cierto conocimiento de los temas correspondientes. La experiencia demuestra que subcontratar traductores no es una buena idea (ni lógica, ya que por definición, deberá saberse qué hacer antes de comenzar a trabajar).

La traducción de las normas es una tarea pesada (dependiendo del volumen de ensayos incluso puede resultar lenta) pero imprescindible ya que frecuentemente se han de adaptar expresiones, giros, figuras, esquemas así como textos al lenguaje y características del Laboratorio. Esta etapa servirá también como primeros pasos de estudio de la norma y examen de equipos, materiales, reactivos, patrones e instalaciones precisos para realizar el ensayo en buenas condiciones.

En el caso aquí estudiado, desde el comienzo de los trabajos hasta la aprobación final han pasado del orden de nueve meses de trabajo de una persona dedicada a tiempo completo con la ayuda ocasional de un administrativo. Bien es cierto que el volumen de procedimientos normalizados a crear superaba los 100 (sólo en la línea de producción del queroseno, que es la que se estudia con mayor profundidad en esta Memoria). A ello deben sumarse todas las Fichas de Materiales, Reactivos, Patrones y Equipos (cuyo número total ascendía a unos 200 documentos).

Una vez adaptada la norma, debe codificarse para su inclusión en el SAC de la empresa. La codificación es una serie alfanumérica (la cadena de caracteres tiene sentido una vez conocidas las claves) cuyo su significado y formas de uso se recoge en un documento del MAC. Por ejemplo,

PRO-QUE-10.05 hará referencia a un procedimiento de ensayo (Sección 10 de la normativa ISO 9000) aplicable al queroseno, con un número de orden 05 (p.e., podría ser la medida del punto de cristalización). El laboratorio (y el MAC) deberán tener un listado sometido a control en el cual relacionen la codificación, la norma internacional aplicable y su revisión (Ver Figura 6). Por

supuesto, este documento deberá estar codificado e incluido en el MAC (la figura indica MAC-DOC-10.01, lo que señala a un documento incluido en el MAC, -sección 10- cuyo número de orden es el 01). La revisión 1 anula todas las anteriores.

PRO-QUE-11.05 hará referencia al procedimiento de calibración (Sección 11 de la normativa ISO) que se corresponde con el PRO-QUE-09.01 (arriba descrito). Así, mediante una buena codificación, la trazabilidad de la documentación es práctica, sencilla y posible.

Todos los procedimientos de ensayo, de calibración, documentos generados e instrucciones deben escribirse en papel de un determinado formato, incluyendo quién la escribe, quién la autoriza, quién la revisa, referencias, fecha, número de revisión, número de páginas (y las que la compongan numeradas correlativamente con la expresión página # de #). Un modelo se presenta en la Figura 7 (para una portada de un método). Cada formato estará recogido en el MAC en forma de documento. A pesar de que parezca curioso, la elección del formato es un tema que debe de realizarse con una cierta precaución y un sentido acusado del pragmatismo. Frente a la tentación de realizar alardes de diseños para diversos tipos de documentos, debe imponerse el cumplir los estándares, establecer una buena codificación y simplificar al máximo el manejo de documentación. En este sentido, no se busca un formato "bonito", por lo que las discusiones en este sentido son bizantinas y hacen perder tiempo cuando no trabajo ya realizado.

Todos los métodos de ensayo y/o calibración tienen una estructura similar que se habrá normalizado en el MAC y que abarca como mínimo (ISO 45, 1985; ISO 49, 1989; GARNER et al, 1992; SABATER y VILUMARA, 1988):

- | | |
|----------------------------|--|
| 1.- Título | 2.- Revisión en uso |
| 3.- Numeración correlativa | 4.- Número total de páginas |
| 5.- Alcance | 6.- Resumen del método (si procede) |
| 7.- Significado y uso | 8.- Reactivos/Materiales |
| 9.- Aparatos | 10.- Patrones |
| 11.- Calibración | 12.- Muestreo (si procede, o refenciar uno genérico) |
| 13.- Procedimiento ensayo | 14.- Datos a incluir en el informe (si procede) |
| 15.- Precisión y Sesgo | 16.- Anexos (incluyendo esquemas y dibujos) |
-
- 17.- Proceso de calibración (en los métodos de calibración)
 - 18.- Periodicidad de la calibración (en los métodos de calibración)
 - 19.- Patrones a emplear (en los métodos de calibración)
 - 20.- Acciones a tomar en caso de problemas (en los métodos de calibración)
 - 21.- Documentos a cumplimentar (en los métodos de calibración)

JMAG S.L. <i>Laboratorio</i>		Documento MAC-DOC-10.01	Revisión 1
LISTADO PROCEDIMIENTOS DE ENSAYO PARA EL QUEROSENO			Pág. 1/4
			Fecha 22/3/95

Código	Norma (Guía, etc.) de referencia	Rev
PRO-QUE-10.05	ASTM D2326 Punto de Cristalización de combustibles de aviación	1

Preparada por	Revisado por	Aprobado por
15/3/95	19/3/95	22/3/95

Figura 6: Formato del listado de procedimientos de ensayo (incluido en el MAC)

JMAG S.L. <i>Laboratorio</i>		Documento PRO-QUE-10.01	Revisión 1
Determinación del punto de cristalización de combustibles para aviación			Pág. 1/15
			Fecha 22/3/95

Preparada por	Revisado por	Aprobado por
16/3/95	16/3/95	22/3/95

TITULO Determinación del punto de cristalización de combustibles para aviación	
REFERENCIA ASTM D2386	
INDICE	1.- Alcance 2.- Objeto 3.- Características de la toma de muestra 4.- Aparatos y equipos 5.- Procedimiento de ensayo 6.- Precisión y sesgo 7.- Anexos

Figura 7: Formato de las hojas empleadas en la redacción de los métodos de trabajo (SOP o PNT)

En el campo petrolífero, los métodos de ensayo más empleados son los ASTM (a través de la colección anual de la American Association for Testing and Materials, EEUU) y los de IP (colección anual del Institute of Petroleum, Reino Unido) aunque de forma ocasional se acude a otras recopilaciones.

Es posible que ocasionalmente haya de emplearse un método propio pero siempre debe tenerse la precaución de que ambas partes -contratada y contratante- estén de acuerdo tanto en el procedimiento de análisis como en los valores particulares de precisión y exactitud. Obviamente, ambas partes deberán comprobar las características del producto mediante el mismo procedimiento para evitar las discrepancias debidas al cambio de método.

Con este sentido de unificación, estandarización e internacionalización de las características y metodologías de ensayo, se extiende cada vez más el uso de Normas de Ensayo reconocidas a nivel internacional por parte de un grupo de industrias (FEIGEMBAUM, 1990).

Como característica general, cada año deben cotejarse las normas internacionales con las que se tienen en uso y, en caso necesario, proceder a su revisión escrita y actualización (esto obligará a retirar del uso las anticuadas, distribuir las nuevas y hacer constar en el MAC y MAPRO la nueva revisión así como la realización de la revisión de todo el resto de documentos relacionados. La norma antigua no debe destruirse sino que, al menos, una copia debe quedar en depósito de la unidad de Gestión de Calidad (también llamada Aseguramiento de Calidad).

En lo que aplique al laboratorio, a la hora de "crear" procedimientos de ensayo habrá que tener en cuenta que el proceso no se acaba una vez realizada la traducción. Hay que verificar que se dispone de los instrumentos adecuados (comprobando su precisión y exactitud según los valores de las normas), adquirir los reactivos y materiales adecuados, modificar hábitos de trabajo, introducir en el MAC un listado de los equipos que se emplean en el laboratorio, disponer de registros donde se especifiquen las características de los equipos así como para anotar los sucesivos calibrados e incidencias. Para este último tema, hay alternativas mediante el uso de "libros de ensayos y calibraciones" o el uso de sistemas informatizados (tipo LIMS, ver Capítulo IV de esta Memoria). En consecuencia, es necesario crear para cada reactivo, instrumento, material o patrón certificado que se emplee una ficha (que recibe el nombre de Ficha de Equipos, Ficha de Reactivos, Ficha de Materiales y Ficha de Patrones). La Figura 8 ilustra lo dicho con algunos ejemplos.

[illegible]

Figura 8: a) Formato de la Ficha de Materiales

FICHA TECNICA DE REACTIVOS

FICHA TECNICA DE REACTIVOS		NUMERO	
NOMBRE REACTIVO			
GRADO			
UTILIZACION: (NORMA / 5)			
FABRICANTE		REFERENCIA CATALOGO	
PROVEEDORES	DIRECCION	TLF/FAX	
TIPO ENVASE			
EXISTENCIAS	MAXIMO:	MINIMO:	
LOCALIZACION	ALMACEN:		
	CODIGO:		
	SITUACION:		
	CONDICIONES ALMACENAJE:		
OBSERVACIONES			
CONTROL A LA RECEPCION			
NOTAS DE SEGURIDAD			

FECH	REV	PREPARADO	REVISADO	APROBADO

Figura 8: b) Formato de la Ficha de Reactivos

Ahondando en el importante tema de la Documentación, incidamos en tres cuestiones:

- 1.- Los métodos de ensayo deben estar recopilados en -al menos- tres lugares:
 - ▶ Administración del Laboratorio (un original sometido a control)
 - ▶ En el despacho de un responsable del SAC, preferiblemente los originales de toda la documentación del Laboratorio.
 - ▶ En el lugar de trabajo, a disposición de la consulta general que puede aparecer en cualquier momento (copias no sometidas a control).

Si hay más copias, deberán estar identificadas como sometidas o no al SAC. Si lo están, deben estar controladas y recogidas (numeradas e identificadas) en un Documento (incluido en el MAC).

- 2.- El hecho de que muchas metodologías sean comunes entre productos (Queroseno, Fuel, Gas-oil, ...) facilita la posterior extensión del SAC en el Laboratorio. Tal es el caso -por ejemplo- de los métodos de ensayo:

- * Destilación de productos petrolíferos
- * Determinación de la densidad de productos petrolíferos
- * Determinación de la viscosidad de productos petrolíferos

Otras, por contra, son totalmente específicas de un producto determinado.

- 3.- Recordar que por precaución, en una industria que produce en continuo, siempre que se pueda, los procedimientos de ensayo deben estar previstos y preparados por duplicado (métodos alternativos) para prevenir eventos tales como fallos de equipo, falta de reactivos o sobrecarga de trabajo. De ahí que se produzca un claro aumento de trabajo a la hora de implantar el Sistema de Calidad. Muchas veces, la duplicación del método se logra empleando de forma rutinaria un procedimiento instrumental (automático o semiautomático) y el método manual como referencia a emplear en algunas ocasiones (o fallos del anterior).

4.3.- SECCION 11: CONTROL DE LOS EQUIPOS DE INSPECCION, MEDICION Y ENSAYO

4.3.0.- Objeto

El objeto de esta Sección (que se podría denominar "Confirmación Metrológica" (OBIOLS, 1995) es describir las líneas directrices generales mediante las cuales se asegura que los equipos utilizados para la inspección, medición y ensayo son los adecuados, se encuentran en condiciones de uso y están correctamente calibrados. Aquí hay que incluir el calibrado y el mantenimiento independientemente de si lo realiza

laboratorio, el departamento de mantenimiento correspondiente o la casa comercial. Es fundamental realizar una buena calibración y tratar de prevenir que los equipos se empleen fuera de control tanto a su llegada al laboratorio como durante su uso rutinario.

4.3.1.- Alcance

Esta Sección es de aplicación, con el grado de exigencia que en cada caso se determine, a todos los equipos que se utilicen en medición, inspección y ensayo que puedan afectar a la calidad del producto aún cuando estén incorporados a otros equipos más amplios. Esto quiere decir que todo instrumento (y un termómetro o una bureta lo son) debe de ser encuadrado aquí. La diferenciación entre un instrumento y un aparato es que el primero ofrece información física y/o química, el segundo no (VALCARCEL y LUQUE DE CASTRO, 1988). Esto no quiere decir que algunos aparatos no deban ser controlados (verificados, sometidos a mantenimiento) puesto que son de importancia para el buen resultado final.

Por ello, resulta mejor definir al instrumento como aquel sistema que aporta datos útiles para calcular el resultado final. El aparato no proporciona datos que entren en los cálculos pero sí es importante en cuanto a las condiciones experimentales (p.e., temperatura de digestión). El resto de sistemas que existen en Laboratorio pueden englobarse bajo el término "instalaciones".

Nótese lo sutil de la expresión *"con el grado de exigencia que en cada caso se determine"*, obviamente, es una cláusula de "salvaguarda" que puede establecerse ya que permite una cierta "maniobrabilidad" a cada laboratorio. Es una expresión buscada a conciencia y que permitirá fijar las necesidades particulares y operar con la experiencia acumulada en cada Laboratorio y Planta Industrial. Es bien cierto que siempre que podamos nos basaremos en alguna normativa o indicación ya existente. Pero no lo es menos que la frecuencia de calibración, equipos usados, reactivos no fácilmente disponibles en nuestro mercado o cualquier otra exigencia podrían hipotecar la viabilidad del proyecto de Calidad. La redacción actual (revisión de 1994) de la norma ISO-EN-UNE 9002 (ISO-EN-UNE 9002, 1994) ya no establece textualmente esa expresión pero es conveniente mantenerla.

El cliente podrá alegar que no está de acuerdo pero no se crearán mayores conflictos porque lo que hacemos está documentado. Lo realmente problemático sería no tener documentadas nuestras acciones. Si el cliente prefiere otra cosa, existe un documento base sobre el que trabajar, lo cual no es un problema en sí mismo.

Otro punto crucial y se que busca en las auditorías es la existencia de no conformidades escritura-praxis ("black points", en el argot). Si en algún método de calibración se ha establecido que un equipo se calibrará cada cinco días y eso no se hace (o si se hace no se documenta, lo que viene a ser lo mismo) incluso en el caso de que técnicamente no existiesen problemas sí los habría -y grandes- desde el punto de vista de

la auditoría del Sistema de Calidad.

Así pues, hasta cierto punto (y admítase la expresión) podremos decir que "haremos lo que creamos más conveniente", siempre y cuando lo hayamos establecido por escrito y se documenten correctamente las acciones. Quien tomará la decisión final de si esto le sirve será el cliente, el cual nos lo hará saber claramente. Obviamente, el laboratorio habrá comprobado que a él sí le sirve y que sus datos son correctos.

4.3.2.- Descripción

El control de los Equipos de Inspección, Medición y Ensayo está basado en las siguientes líneas directrices generales (las letras se corresponden con los puntos de la norma ISO-EN-UNE 9002 (ISO-EN-UNE 9002, 1994)):

- a.- Cada Laboratorio determina qué mediciones deben realizarse, cada cuánto, cómo y en dónde, así como la precisión de las mismas y los equipos de medición y ensayo de acuerdo con los métodos de ensayo definidos.
- b.- Los equipos de medida se solicitarán a los suministradores siempre que ello sea posible con el Certificado de Calibración Inicial, el cual mencionará su relación válida a patrones reconocidos. Los equipos de medida estarán asignados al laboratorio o al área de Planta que corresponda y serán responsables de los mismos. Esto es una "simple" distribución de responsabilidades. Pero también es un buen punto de chequeo en las auditorías. Desde este punto de vista, es interesante ver si los departamentos (Laboratorio y Procesos) cumplen con todo lo que deben o la distribución de responsabilidades es un mero trámite y los equipos están mal controlados. Esto es lo que se llama un punto caliente de las auditorías y según la experiencia acumulada, conduce a resultados interesantes que pueden suponer el inicio de actividades de mejora (ANDRADE et al, 1994).
- c.- Se identificarán todos los Equipos de Inspección, Medición y Ensayo que puedan afectar a la calidad del producto (según criterio del laboratorio / empresa) para calibrarlos y ajustarlos a intervalos establecidos o bien antes de su utilización. Para ello existirá una relación escrita de los mismos (incluida en el MAC). La calibración se realizará por medio de equipos y/o patrones certificados que tengan relación válida con patrones nacionales y/o internacionales reconocidos. Cuando no sea aplicable la trazabilidad con este tipo de patrones, el laboratorio de ensayo deberá poner de manifiesto satisfactoriamente la correlación o la exactitud de los resultados de los ensayos (por ejemplo, mediante su participación en una comparación de ensayos interlaboratorios) (UNE 66-501, 1991). Atención porque aquí también deben contemplarse los equipos portátiles para hacer medidas.

La guía RELE acerca de la competencia técnica de los laboratorios de ensayo (CGA-RELE-LE, 1994) establece distintos tipos de laboratorio y varias

categorías de ensayos a acreditar.

Deben comentarse aquí tres puntos:

- c.1.- Actualmente no todos los suministradores entregan ese Primer Certificado si bien desde hace unos dos años es mucho más fácil, especialmente porque ellos mismos están implicados en sistemas ISO 9001 y/o 9002. En muchas ocasiones (y siempre es recomendable) deberá realizarse un estudio estadístico previo a la puesta en servicio (los Capítulos V y VI de esta Memoria pueden ser ejemplos), incluso sería necesario verificar si el equipo es adecuado o no a nuestros propósitos antes de su compra.

Debe reconocerse que en este campo se ha avanzado mucho, sobre todo algunas casas comerciales, que ofertan servicios de patrones incorporados al precio de venta al equipo o procedimientos de chequeo y calibración.

- c.2.- Dada la absoluta carestía y falta de materiales certificados se vuelve de todo punto inviable su uso rutinario. La solución es usar estos materiales como comprobadores periódicos de las calibraciones y trabajos del Laboratorio, teniendo siempre un absoluto cuidado en su manejo y conservación. El problema del campo petroquímico es que estos patrones no existen para la gran mayoría de los ensayos; lo cual es lógico en cierta medida debido a la dificultad de las matrices y, sobre todo, a su inestabilidad y variabilidad.


- c.3.- Los ensayos interlaboratorio se revelan como la solución óptima a todos esos problemas. Es cierto que no son baratos, pero los beneficios alcanzados en fiabilidad, posibilidad de comparación interlaboratorio, posibilidad de acreditar materiales por esta vía y colaboración entre diversos laboratorios son mucho mayores. En España, en la actualidad y en el campo de la industria del refino, estos ensayos se realizan auspiciados por el INTA y participan los laboratorios del campo petroquímico de la península ibérica (Comité Ibérico de laboratorios de Petróleo) (ANDRADE et al, 1992). En el Capítulo VII de esta Memoria se presenta un estudio estadístico de los resultados de un grupo de estudio para un caso particular.

- d.- Establecer documentalmente y mantener al día los Procedimientos de Calibración, éstos deben incluir los datos necesarios sobre el tipo de equipo, número de identificación, localización, frecuencia y método de las verificaciones, criterios de aceptación y acciones que deben tomarse cuando los resultados no sean satisfactorios (tema ya estudiado en la discusión anterior de la Sección 10).

- e.- La empresa (el laboratorio) mantendrá vigentes los requisitos de calibración de los equipos de Inspección, Medición y Ensayo, asegurando que los equipos tienen la exactitud y precisión necesaria, están identificadas con la marca o registro de identificación aprobado que indica su estado de calibración. Se puede comentar algo acerca de la "marca identificativa de calibración".

Consiste en disponer de "algo" situado en los equipos que indique sin lugar a dudas si pueden o no emplearse. La solución más empleada se conoce figuradamente como "el semáforo". Se trata de un juego de tres etiquetas autoadhesivas (o tarjetas de colores en fundas plásticas). Una verde, indica que el equipo es apto para el uso; una amarilla indica que el equipo no ha de ser calibrado; una roja señala que el equipo no debe usarse. La Figura 9 es un ejemplo de estos registros (su formato estará recogido en el MAPRO y su existencia referenciada en el MAC).

JMAG		<i>Laboratorio</i>	
USO PERMITIDO			
EQUIPO:		PROCEDIMIENTO:	
<i>Revisado/chequeado/calibrado por</i>		<i>fecha</i>	

JMAG		<i>Laboratorio</i>	
USO NO PERMITIDO			
EQUIPO:		PROCEDIMIENTO:	
	<i>Fecha</i>	<i>Motivo</i>	

JMAG		<i>Laboratorio</i>	
CALIBRADO NO NECESARIO			
EQUIPO:		PROCEDIMIENTO:	
<i>Observaciones</i>			

Figura 9: Tarjetas de indicación del funcionamiento de los equipos. a) verde: en servicio; b) amarilla: no requiere calibrar; c) roja: no usar

- f.- Si durante el uso de un equipo o en el momento de la recalibración se detectara su incorrecto funcionamiento, el Area que lo tiene asignado es responsable de su segregación y de gestionar su reparación y/o calibración. Además se analizarán las últimas medidas realizadas con el equipo para evaluar su validez, para lo cual el fallo del equipo será anotado en el registro existente. Lo habitual es dejar el equipo fuera de servicio (tarjeta roja) y cursar una orden de revisión a mantenimiento o servicio técnico (la cual se adjuntará al dossier del equipo).
- g.- El laboratorio debe asegurar que las calibraciones, inspecciones, mediciones y ensayos se realizan en condiciones ambientales adecuadas y que la manipulación, protección y almacenamiento de los Equipos de Inspección, Medición y Ensayo no alteran su precisión y aptitud para el uso. Los medios necesarios para la Inspección, Medición y Ensayo incluso los programas informáticos se encuentran protegidos contra desajustes que invaliden las calibraciones realizadas.
- g.1.- En la práctica industrial cotidiana, el punto g.) constituye una declaración de principios y política general de Buenas Prácticas del Laboratorio. Todos sabemos que (salvo excepciones) los laboratorios no se diseñan correctamente; siempre hay fallos que no son demasiado graves (en el mejor de los casos) pero que sí podrían afectar a ese estado de "condiciones medioambientales" ideales y controladas. En el proceso fabril, las condiciones de polvo y suciedad son demasiado frecuentes y difíciles de evitar. A lo sumo, podrán paliarse sus efectos. En cuanto a la seguridad de los sistemas informáticos, se aborda en el Capítulo IV al hablar de la validación de los sistemas informáticos.

El objetivo de este punto, es tratar de alcanzar una concienciación general de los requisitos del laboratorio. Con demasiada frecuencia las condiciones no son las mejores y eso debe hacer que los responsables del laboratorio diseñen una estrategia de trabajo para mejorar las condiciones ambientales. El tema se aborda con mayor profundidad al hablar de los Recursos Humanos (Capítulo III)

Temas que no pueden obviarse, no obstante son los que hacen referencia a la custodia de la muestra en el laboratorio (cadena de custodia). Fundamentalmente en lo que hace referencia a la integridad y conservación de las muestras. Así, p.e., debe disponerse de las neveras suficientes como para almacenar todas las muestras que así lo precisen. Muy especialmente, en un laboratorio de una refinería ya que se analiza gran número de muestras volátiles. El tema de la integridad de la muestra se logra tratando de evitar que personal no ligado al departamento se introduzca sistemáticamente en las instalaciones. El paso de personal no autorizado estará ligado, de hecho, a las normas de control y seguridad del complejo industrial pertinente.

Las condiciones ambientales serán críticas cuando se trate de ensayos

muy sensibles o que requieran determinadas condiciones de trabajo para evitar contaminación o por motivos de seguridad.

- h.- Cuando un nuevo elemento, equipo o programa informático se utilice como una forma adecuada de inspección, deberá comprobarse que es apto para verificar la aceptabilidad del producto antes de que sea utilizado para la producción. Además, estos dispositivos deben revisarse con una periodicidad pre-establecida.
- i.- Laboratorio tendrá establecida la amplitud y frecuencia de las revisiones y actualizados los documentos correspondientes como prueba de que se han realizado. Se trata de disponer de un dossier actualizado con los eventos sucedidos al equipo. Puede hacerse mediante el sistema clásico de carpetas y archivos o (aprovechando el sistema LIMS) mediante la vía informática, mucho más práctica y útil ya que no se depende de la memoria humana para recordar qué equipo había que chequear hoy. El tema se estudia en el Capítulo IV.
 - i.1.- Además de lo apuntado vía informática, personalmente soy partidario de que se elabore un Planning de calibración y mantenimiento que debe figurar en lugar visible del laboratorio. La misión principal no es tanto su relleno y almacenamiento como el efecto de concienciación y deseo de implicarse y hacer bien las cosas que se puede lograr. Además, es una buena cláusula de salvaguarda en caso de fallo informático y un signo muy altamente positivo para los auditores. Este diseño de Hoja General permite no sólo disponer de un Planning de calibraciones, sino también de un sistema de archivos y de un modo de documentación que cumple los requisitos básicos exigidos. Esta hoja se complementa con los Procedimientos escritos de Calibración y un archivo de Acciones Correctivas tomadas. La Figura 10 ilustra un ejemplo particular.
- j.- El Procedimiento General para el control de la Calibración de los Equipos de Inspección, Medición y Ensayo está recogida en el MAPRO y referenciado en el MAC.
- k.- El fundamento de los procedimientos utilizados para realizar las mediciones, fichas de calibración, hoja de datos, etc. estarán disponibles a disposición del cliente o su representante para verificar que estos procedimientos son adecuados.

4.3.3.- Supervisión del sistema de calibración

El responsable de Aseguramiento de la Calidad supervisará las actividades de calibración para lo cual tendrá acceso a todas ellas.

PLAN DE CALIBRACIONES PARA EL QUEROSENO

LABORATORIO	TURNO DE	ANALISTA	ENSAYISTA	ENSAYISTA	FECHA

FRECUENCIA	DESIGNACION DEL ENSAYO	PROCEDIMIENTO DE ENSAYO	EQUIPO	NUMERO IDENTIFICACION	PROCEDIMIENTO DE	REFERENCIA CALIBRACION	MARCA	VALOR TEORICO	VALOR EXPERIMENTAL	ERROR OBTENIDO	ERROR	OK	OBSERVACIONES ACCIONES A TOMAR PERMITIDO	REALIZADO POR NUMERO FIRMA	OBSERVACIONES
CADA ENSAYO	ESTABL. OXIDACION TERMICA	PRO-QUE-09.03	JFTOT	I-0062	PRO-QUE-10.03	84 METAL	PURO	232°C - 3seg			3-5 seg				FORMA PARTE DEL ENSAYO. EL ERROR DEL CERO DEBE CONSIDERARSE
	CONDUCTIVIDAD ELECTRICA	PRO-QUE-09.04	MADIAK	I-0126	PRO-QUE-10.04	AIRE	—	465 y 0 pS			±10 y CERO				FORMA PARTE DEL ENSAYO
	CORROSION COBRE	PRO-CL-09.12	TIRAS COBRE	—	PRO-CL-10.12	—	BUEN ASPECTO								RETIRAR DEL USO SI HAY DEFORMACIONES EVIDENTES
	CORROSION PLATA	PRO-CL-09.12	TIRAS PLATA	—	PRO-CL-10.12	—	BUEN ASPECTO								RETIRAR DEL USO SI HAY DEFORMACIONES EVIDENTES
	HIDROCARB. NAFTALENICOS	PRO-QUE-09.02	BECKMAN UV-VIS	I-0036	PRO-QUE-10.02										FORMA PARTE DEL ENSAYO
	GOMAS ACTUALES	PRO-CL-09.14	STANHOPE SETA	I-0022	PRO-CL-10.14	TERMOMETRO	—	155 y 232 °C			±5 y ±3 °C resp.				COMPROBAR TEMPERATURAS DE LOS POZOS
CADA TURNO	AZUFRE RAYOS-X	PRO-CL-09.30	HORIBA	I-0018	PRO-CL-10.30	PATRON INTERNO	—				0.063 (%S + 0.6)				INTRODUCIR UN PATRON POR TURNO. SI SUPERA LOS LIMITES, HAY QUE RECALIBRAR TOTALMENTE
	AZUFRE RAYOS-X					PATRON INTERNO	—				0.063 (%S + 0.6)				
	AZUFRE RAYOS-X					PATRON INTERNO	—				0.063 (%S + 0.6)				
DIARIA	AZUFRE RAYOS-X	PRO-CL-09.30	HORIBA	I-0018	PRO-CL-10.30	PATRON INTERNO	—				0.063 (%S + 0.6)				CALIBRAR UNA VEZ AL DIA
	AZUFRE RAYOS-X					PATRON INTERNO	—				0.063 (%S + 0.6)				
	AZUFRE RAYOS-X					PATRON INTERNO	—				0.063 (%S + 0.6)				
SEMANAL	AZUFRE RAYOS-X	PRO-CL-09.30	HORIBA	I-0018	PRO-CL-10.30		NBS				0.063 (%S + 0.6)				REPORTAR LA MEDIA DE SIETE LECTURAS SI EL ERROR SUPERA AL PERMITIDO, CALIBRAR TOTALMENTE SI EL ERROR SUPERA AL PERMITIDO, AVISAR A MANTENIMIENTO
	AZUFRE RAYOS-X	PRO-CL-09.30	HORIBA	I-0018	PRO-CL-10.30		NBS				0.063 (%S + 0.6)				
	AZUFRE RAYOS-X	PRO-CL-09.30	HORIBA	I-0018	PRO-CL-10.30		NBS				0.063 (%S + 0.6)				
	AREL AUTOMATICO	PRO-CL-09.33	ISL-APP-170	I-0070	PRO-CL-10.33		DTA				±1 °C				
	AREL AUTOMATICO	PRO-CL-09.33	ISL-APP-170	I-0070	PRO-CL-10.33		DTA				±1 °C				
SEMANAL	DESTILACION	PRO-CL-09.10	DESTILADORES	I-0001	PRO-CL-10.10	PATRON INTERNO	USAR VER ETIQUETA				±5 °C				DESTILACION °C (ANOTAR RESULTADOS EXPERIMENTALES) PI—5—10—20—40—50—80—95—%RES—%PER
	DESTILACION	PRO-CL-09.10	DESTILADORES	I-0002	PRO-CL-10.10	PATRON INTERNO	USAR VER ETIQUETA				±5 °C				
	DESTILACION	PRO-CL-09.10	DESTILADORES	I-0003	PRO-CL-10.10	PATRON INTERNO	USAR VER ETIQUETA				±5 °C				
	DESTILACION	PRO-CL-09.10	DESTILADORES	I-0003	PRO-CL-10.10	PATRON INTERNO	USAR VER ETIQUETA				±5 °C				
	DESTILACION	PRO-CL-09.10	DESTILADORES	I-0003	PRO-CL-10.10	PATRON INTERNO	USAR VER ETIQUETA				±5 °C				
MENSUAL	CORROSION COBRE	PRO-CL-09.12	TIRAS COBRE	—	PRO-CL-10.12	TIRAS COBRE					VER NORMA				ANGULOS RECTOS Y DIMENSIONES ADECUADAS. CASO CONTRARIO, RETIRAR DE USO ANGULOS RECTOS Y DIMENSIONES ADECUADAS. CASO CONTRARIO, RETIRAR DE USO SI LA MEDIDA EXCEDE LOS LIMITES, VOLVER A PREPARAR EL KEROSENO + AOT SI PERSISTEN LOS ERRORES, AVISAR A MANTENIMIENTO
	CORROSION PLATA	PRO-QUE-09.12	TIRAS PLATA	—	PRO-QUE-10.12	TIRAS PLATA					VER NORMA				
	PUNTO ANILINA AUTOMATICO	PRO-CL-09.15	PUNTO ANILINA	I-0059	PRO-CL-10.15	—	ANILINA+HEPTAN	69.3°C			±0.2 °C				
	INDICE SEPARACION AGUA	PRO-QUE-09.08	WSD4	I-0060	PRO-QUE-10.08	PATRON DE KEROSENO+AOT (METODO A)	KEROSENO+AOT	99 92 86 79			96-100 86-97 78-94 69-90				
	INDICE SEPARACION AGUA	PRO-QUE-09.08	WSD4	I-0060	PRO-QUE-10.08	PATRON DE KEROSENO+AOT (METODO A)	KEROSENO+AOT	99 92 86 79			96-100 86-97 78-94 69-90				
TRIMESTRAL	BALANZAS Y GRANATARIOS			VARIOS											ENVIAR A MANTENIMIENTO
	CRONOMETROS			VARIOS											
SEMESTRAL	VISCOSIDAD CINEMATICA	PRO-CL-09.15	VISCOSMETRO	ANOTAR	PRO-CL-10.15	S-1	CANNON				0.02°C				ANOTAR NUEVA CONSTANTE MEDIR A TEMPERATURA Y PRESION AMBIENTE ENVIAR A MANTENIMIENTO
	VISCOSIDAD CINEMATICA	PRO-CL-09.15	TERMOMETRO	ANOTAR	PRO-CL-10.15	TERMOMETRO	HELO-AGUA	0°C			±90 ml/s				
	GOMAS ACTUALES	PRO-CL-09.14	STANHOPE SETA	I-0061	PRO-CL-10.14	VAPOR	—	600 ml/s			±90 ml/s				
	ESTABL. OXIDACION TERMICA	PRO-CL-09.03		I-0062	PRO-CL-10.03	KEROSENO									
	TERMOMETROS EN USO			VARIOS											
SEMESTRAL	BAÑOS TERMOSTATICOS			VARIOS											ENVIAR A MANTENIMIENTO
	TERMOPARES / PT100			VARIOS											
	DENSIDAD		HIDROMETROS	VARIOS											
	DENSIDAD		HIDROMETROS	VARIOS											
	DENSIDAD		HIDROMETROS	VARIOS											
OTROS ANOTAR															
CUATRIMESTRAL	CONTENIDO EN COBRE	PRO-QUE-09.09	BECKMAN UV-VIS	I-0036	PRO-QUE-10.09										REALIZAR NUEVA CURVA CALIBRADO CHEQUEAR EL CALIBRADO CON UN BLANCO Y UN PATRON DE 100 ppb; COMPROBAR LA LIMPIEZA DE LAS CELDAS; TENER EN CUENTA EL VALOR DEL BLANCO EN LAS MEDIDAS CAMBIO DE FILTRO DE AIRE, AVISAR A MANTENIMIENTO
SEMESTRAL	CONTENIDO EN COBRE	PRO-QUE-09.09	BECKMAN UV-VIS	I-0036	PRO-QUE-10.09	CELDA		LIMPIEZA			±35 ppb				
	CONTENIDO EN COBRE	PRO-QUE-09.09	BECKMAN UV-VIS	I-0036	PRO-QUE-10.09	PATRON INTERNO									
	CONTENIDO EN COBRE	PRO-QUE-09.09	BECKMAN UV-VIS	I-0036	PRO-QUE-10.09	BLANCO									
	AZUFRE RAYOS-X	PRO-CL-09.30	HORIBA	I-0018	PRO-CL-10.30										

REVISADO POR		ARCHIVAR		REPETIR?		ESPECIFICAR
TECNICO	JEFE	SI	NO	SI	NO	

4.3.4.- Archivo

Todos los registros de las calibraciones, listas de equipos, fichas técnicas de reactivos, patrones, materiales, e instrucciones de calibración así como cualquier otro documento relacionado, serán archivados en el laboratorio.

Como se ha podido comprobar, esta sección es muy densa (de forma análoga a la correspondiente de la guía RELE que orienta acerca de los requisitos que deben cumplir los laboratorios que realizan ensayos químicos y que desean ser acreditados (RELE C-CSQ-01, 1994). Aunque, de entrada, un laboratorio industrial no suele pretender su acreditación (con lo que se permite una cierta relajación, de acuerdo con el MAC establecido) esta sección y el desarrollo que se ha planteado deja las cosas bastante claras en los siguientes puntos:

- ▶ La documentación no demuestra que las cosas se hagan bien, pero sin ella las cosas se hacen absolutamente mal.
- ▶ Necesidad insoslayable de poner por escrito todo lo relacionado con el SAC y su revisión periódica (típicamente, anual).
- ▶ Una solución a determinadas exigencias (reactivos, materiales) pasa por desplazar algunas exigencias de calidad hacia los suministradores.
- ▶ Se hace una clara reseña a la necesidad de usar materiales de referencia y ensayos interlaboratorio.
- ▶ Es importante la adecuada codificación de equipos y normativas para no provocar serios conflictos en las referencias cruzadas. De ahí que cualquier cambio en una implique una cascada de reformas. Cuando la codificación es buena, se ahorra mucho trabajo y se facilita la búsqueda de información.
- ▶ Se ha dejado hasta este momento el tema de los registros de inspección y ensayo (Sección 10) ya que ahora estará más clara la doble vía que se plantea:
 - * por un lado, lo más práctico es emplear el sistema de gestión informática, LIMS, para introducir y guardar todos los registros de datos en bruto, datos de las calibraciones, notas asociadas, incidencias, etc. No cabe duda de que esta es la opción de elección cuando el laboratorio dispone del LIMS. Existe un período de aclimatación en el cual se usa el LIMS y el sistema clásico pero luego el segundo se elimina.
 - * la segunda vía es la descrita por Sabater (SABATER y VILUMARA, 1988) los cuales (entre otros muchos autores) explican los requisitos y

uso de los "libros de resultados y calibraciones". No cabe duda, de que es la vía tradicional, perfectamente válida pero que da bastante más trabajo que la anterior. No se incidirá más en ella, remitiendo a estas dos excelentes referencias.

La vía elegida en el desarrollo de la presente Memoria es una combinación de las dos ya que debe recordarse que se analiza el proceso de implementación del SAC, en etapas sucesivas hay que eliminar tanto como sea posible el dualismo de datos y registros que, en realidad no conducen a nada práctico.

4.4.- SECCION 12: ESTADO DE INSPECCION Y ENSAYO

4.4.0.- Objeto

El objeto de esta Sección es describir las líneas directrices generales establecidas para conocer los estados de inspección y ensayo de productos durante todas las etapas de recepción, proceso y situación final de la mismas.

No es una sección de aplicación directa por el laboratorio pero dado que sí está implicado, conviene comentarla, especialmente, poniendo énfasis en la necesidad de la buena organización de la información.

4.4.1.- Descripción

a- Estado de Inspección en Unidades

Durante todo el proceso de refinado y mientras dure el tratamiento, se controlan las condiciones de operación de acuerdo con los procedimientos en instrucciones, archivando adecuadamente los registros de operación y documentos aportados por Laboratorio, de forma que se pueda asegurar que las características de los productos se ajustan a las especificadas durante todo el proceso de fabricación (producto en curso).

b- Estado de Inspección en Tanques

Se controlarán las características de los productos en los tanques intermedios, de forma que se pueda asegurar que sólo se utilizan para la siguiente etapa de tratamiento los productos que han superado los ensayos previstos.

c- Estado de Inspección en Tanques finales

Se determina el estado de inspección y ensayo de los productos terminados en sus tanques de almacenamiento mediante registros de ordenador,

boletines de análisis, ... o cualquier otro medio adecuado que indique la conformidad o no conformidad de los productos derivada de las inspecciones o ensayos realizados.

d- Utilización de productos

Los registros deben identificar la autoridad de inspección responsable de la utilización de productos conformes. Básicamente, esto exige no sólo un certificado de análisis por el propio laboratorio sino un V°B° por parte de una entidad tercera. Esta es una práctica rutinaria en el mundo del refino no muy frecuente en otras industrias.

4.5.- OTROS TOPICOS A CONSIDERAR

4.5.1.- Mantenimiento preventivo

Además del mantenimiento de reparación, debe recordarse que la mejor vía de evitar problemas es establecer un mantenimiento preventivo que puede ser tan sencillo como verificar el funcionamiento de las lámparas del equipo, limpiarlo, purgar determinado recinto, cambiar el filtro, etc. Son temas que se pueden abordar fácil y rápidamente por el laboratorio. Una buena práctica es pedir a las casa comerciales que nos indiquen (por escrito) el mínimo mantenimiento a seguir, rutinas de chequeo, etc.

A mi juicio, el mantenimiento preventivo debe encargarse a una persona, preferiblemente de aquel equipo (o equipos) que conozca. Independientemente de si lo manejan más personas. Extremo que también se apunta en las GLP (RD 822/1993, 1993).

4.5.2.- Subcontratación

Las guías indican que en caso de subcontratación, el responsable legal de los datos es el propio laboratorio contratante. En consecuencia, será también misión suya establecer los medios para comprobar la validez de los datos. Hay muchas vías de hacerlo y depende de la filosofía de cada laboratorio. Algunas posibilidades son:

- Subcontratar sólo laboratorios que operen bajo las directrices ISO-EN-UNE (GLP, en su caso)
- Emplear muestras ciegas como control de operación
- Remitir las muestras (o necesidades) a laboratorios homologados
- Establecimiento de control estadístico en las instalaciones del laboratorio subcontratado

4.5.3.- Material volumétrico y de vidrio

Este es un tema conflictivo cuando se considera en las industrias productivas. La

guía de RELE (RELE C-CSQ-01, 1994) establece que «*en general, deben verificarse las especificaciones del material volumétrico a su recepción*». Ahora bien, esto no es viable en un laboratorio industrial debido a la falta de tiempo y personal con la que se trabaja. Esto quiere decir que este punto no puede realizarse sistemáticamente, entre otras razones porque no es esa la misión de dichos laboratorios (ni lo harán mejor que el fabricante de material volumétrico).

Afortunadamente, la solución es sencilla ya que la mayor parte de las vidrieras de material científico han adoptado las normas ISO. En España, los dos casos más recientes son PROTON y AFORA. Consecuentemente, lo que hay que hacer es una selección de suministradores y guardar alguno de los certificados que rutinariamente expenden junto con el material. En casos críticos, no existe problema en solicitar un calibrado especial.

A su recepción, se hará un simple control de características obvias (vidrio color topacio, ausencia de grietas y cumplimiento de dimensiones, entre otras). Sí será importante su manejo, limpieza y cuidado, pero esto entra dentro de la formación general de los trabajadores del laboratorio.

4.5.4.- Formación del Personal

Aparte la formación y concienciación que, inexcusablemente, debe recibir todo el personal del laboratorio, hay un hecho que debe tenerse muy en cuenta:

El volumen de papeleo que se desarrolla va a crecer en progresión geométrica a medida que crezca el SAC. Se incluye aquí no sólo la documentación final sino también lo mucho que hay que hacer antes de llegar a ella. El problema es que hay que explicar y hacer entender a todas las personas para qué sirve cada cosa, así como cuándo y cómo debe emplearse. Al principio, suele haber un período de resistencias al cambio que deben minimizarse mediante actitudes de liderazgo (ver Dirección y Recursos Humanos en Capítulo III). La solución más competitiva pasa por el uso de sistemas informáticos tipo redes locales -LANs, LIMs- (ver Capítulo IV).

De las exposiciones anteriores se deduce que cada acción, modificación y/o revisión deberá ser documentado, codificado y archivado. Todo lo cual (en el caso estudiado) ha implicado una dedicación completa por parte de un auxiliar administrativo y un Titulado Superior. En las primeras etapas, ambos estarán dedicados a tiempo completo. A medida que avance la implementación y el Sistema vaya entrando en rutina, podrán pasar a una dedicación a tiempo parcial (dependerá del tamaño del Laboratorio).

4.5.6.- Derivaciones del procedimiento de ensayo

No se reincidirá en la traducción y adaptación de la normativa vigente. Sí nos centraremos en las derivaciones que se van presentando al implantar un método de ensayo

inmerso en un Sistema de Calidad. Cada método debe estudiarse y controlarse de la forma que se considere más adecuada.

La mirada se dirige inmediatamente al apartado de "Materiales y Equipos". De este apartado y para cada norma de ensayo, obtendremos un conjunto de necesidades en:

- Formación
- Adquisición de material y equipo instrumental
- Adquisición de material normalizado
- Adquisición de reactivos y patrones
- Infraestructura en el Laboratorio (gases, agua, electricidad, ...)

Obviar cualquiera de estos pasos resultará en un posible punto crítico a la hora de realizar las auditorías y, lo que es peor, a la hora de obtener resultados fiables. Una forma cómoda de controlar todas estas derivaciones que acaban de surgir es empleando las Fichas de reactivos, equipos, materiales y patrones antes estudiadas.

En este trabajo, las fichas se han diseñado de tal forma que permiten cumplir una serie de objetivos:

- Selección y control de cada suministrador
- Indicación de características a controlar a la recepción
- Asegurar el uso de materiales y reactivos adecuados a la norma
- Sistematización, clasificación y normalización del material en uso
- Trazabilidad del material y reactivos usados en un ensayo
- Fácil codificación y control del almacén y pedidos
- Son el modelo a la hora de hacer un pedido a un nuevo suministrador

En cuanto a los aparatos y equipos, se ha operado de dos maneras:

- ▶ Si el equipo ya existía en el Laboratorio y se utilizaba rutinariamente, se estudiaban sus características de exactitud y precisión. También se analizaban:
 - Carga actual de trabajo
 - Exactitud y precisión requeridas
 - Exactitud y precisión obtenidas en la práctica
 - Facilidades de uso
 - Otras alternativas
 - Buscar y solución de no conformidades con la letra del método escrito
- ▶ Si el equipo no existía en el Laboratorio o de los estudios anteriores se concluía su no adecuación al uso se iniciaban estudios del mercado conducentes a la adquisición e instalación del equipo seleccionado. Siempre que se podía, se pedían referencias a otros usuarios de sistemas iguales /análogos y se pedían demostraciones in situ con muestras propias. Esto último no es tan extraño como

alguien podría pensar puesto que se comprueba fácilmente que equipos excelentes para unas prestaciones, no sirven en matrices tan complejas como las petrolíferas y sus derivados. Debe recordarse que las necesidades de un laboratorio industrial son algo diferentes de las de un laboratorio de investigación, a saber:

- No es imprescindible su versatilidad
- Se exige gran robustez
- Necesidades bajas de mantenimiento y/o cambios operativos
- Evitar los fuertes efectos de matriz
- Protección del equipo del medioambiente agresivo

Una extensión de esta discusión se presenta en el Capítulo IV, epígrafe "*Química Analítica de Procesos*".

En cualquiera de los dos casos, la exactitud se evaluaba con patrones certificados o materiales preparados de concentración exactamente conocida. En algunos casos fue preciso realizar estudios mediante métodos de referencia (manuales y tediosos) o mediante análisis de resultados aportados por los ensayos inter-laboratorios. Pueden verse ejemplos en los Capítulos VI y VII.

Un paso importante, fue el comenzar a pedir a los suministradores más habituales (los pocos vitales en la terminología del análisis causal de Pareto) certificados de la adecuación de sus productos, tal fue el caso de ProtónTM, AforaTM, MerckTM, SigmaTM, WatersTM, etc. Ciertamente que no siempre se ha logrado este objetivo, lo cual a mi forma de entender, es un grave fallo en la política de aquellos suministradores que no responden a estas cuestiones.

Diagramas de flujo de las decisiones que se han ido tomando en cada método, se presentan en las Figuras 11 y 12.

Se puede aplicar aquí la opinión de que el objetivo final de la implementación de un programa de Sistema de Aseguramiento de la Calidad no es "terminar el trabajo" sino, más bien, buscar alcanzar permanentemente cotas del 80%. Es decir, lo más importante es la mejora continuada. Según Sabater (SABATER Y VILUMARA, 1988) «*nada es definitivo, todo está sujeto a revisión*»

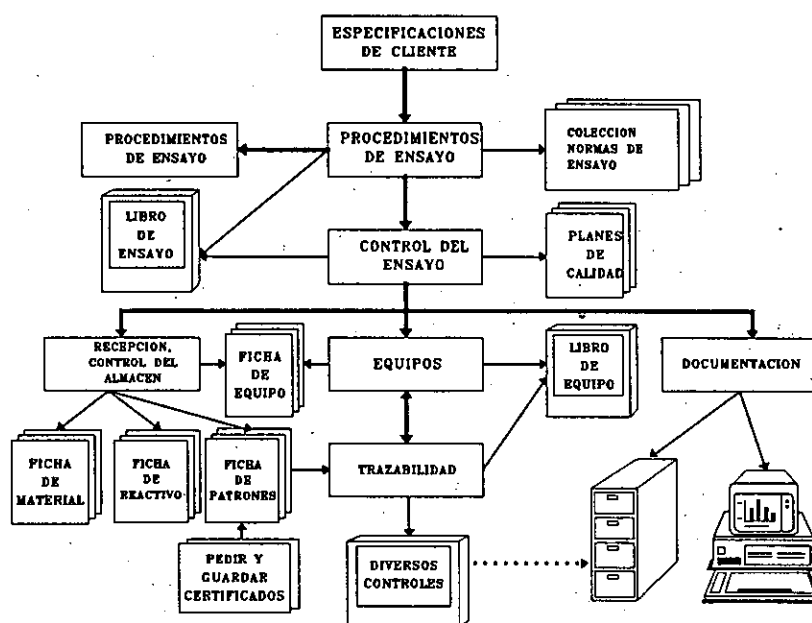


Figura 11: Puntos de documentación esenciales para la Garantía de Calidad

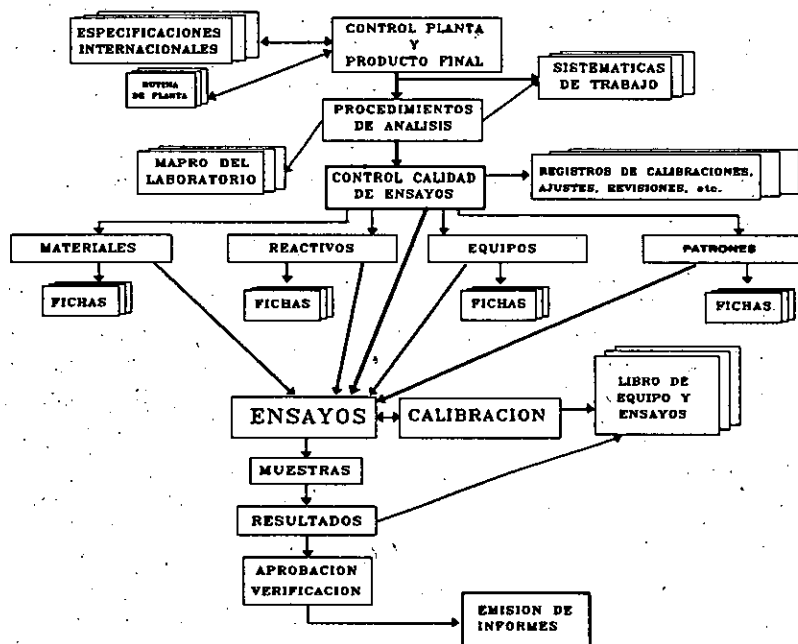


Figura 12: Relación de diferentes aspectos de la Garantía de Calidad en el laboratorio con el resto de la empresa

5.- CONCLUSIONES

- 1.- Se ha justificado la extensión al laboratorio de Sistema de Aseguramiento de la Calidad imperante en la empresa y se han discutido los modelos estándar internacionales. Se ha presentado una visión que permite diseñar soluciones dentro del marco legislativo.
- 2.- Se han presentado algunas inter-relaciones entre las acciones a tomar por el laboratorio y el Sistema de Aseguramiento de Calidad de la empresa. También se han diseñado algunas herramientas de control (en el sentido de Auditorías).
- 3.- Cuando se habla de Calidad en los laboratorios de análisis químicos, deben considerarse tres áreas de aplicación fundamentales:
 - ▶ Calidad de los datos generados
 - ▶ Calidad de los procesos analíticos utilizados
 - ▶ Calidad del sistema analítico; es decir, de todos los aspectos del laboratorio que influyan en los datos generados
- 4.- La implantación de un Sistema de Aseguramiento de la Calidad es independiente del tamaño del laboratorio. La idea clave es que trabajar según los principios de Calidad supone una actitud crítica en los detalles y coherencia en el conjunto de las actividades y recursos.
- 5.- La Quimiometría actúa como aglutinante y sistematizador de las diversas actividades del proceso analítico, por lo que está directamente relacionada e incluso engloba la idea de Aseguramiento de la Calidad.

6.- BIBLIOGRAFIA

ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, (1995), Analytical Methods Committee (Royal Society of Chemistry), Analyst, January, 120, 29-34

ANDRADE, J.M.; PRADA, D.; MUNIATEGUI, S.; GOMEZ, B.; PAN, M., (1992), Química Analítica, 11 (3), 197-209

ANDRADE, J.M.; PRADA, D.; MUNIATEGUI, S.; FIRPO, G., (1994), Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems (Laboratory Information Management), 26, 13-26

ASTM D1655, (1995), Standard Specification for Aviation Turbine Fuels, Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.01, ASTM, Philadelphia, USA

BLANCO ROCA, M^a.J., (1992), Memoria de Tesis Doctoral, "Evaluación de la Calidad en Química Analítica", Instituto Químico de Sarriá, Barcelona, Julio 1992.

CALMET I FONTANE, J., (1995), Química e Industria, Febrero, 29-33

CGA-RELE-LE, (1994), Criterios generales de acreditación, Competencia técnica de los laboratorios de ensayo, RELE, Avda. de Concha, Madrid

CONTI, T., (1995), European Quality, 1 (3), 18-23

DAY, I.J., (1995), Forum Calidad, 60, 45-52

DERD 2494, (1994), Derd 2494: Turbine Fuel, Aviation Kerosene type, Jet A-1, Ministry of Defence, United Kingdom (Rev. 91-91/Issue 1)

DIRECTIVA 87/18/CEE, (1986), Directiva del Consejo sobre la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas relativas a la aplicación de los principios de prácticas correctas de laboratorio y al control de su aplicación para las pruebas sobre las sustancias químicas, DO. N° L 15 de 17.1.87, 29-30

DIRECTIVA 88/320/CEE, (1988), Directiva del Consejo relativa a la inspección y verificación de las buenas prácticas de laboratorio, DO. N° L 145 de 11.6.88, 35-37

DIRECTIVA 90/18/CEE, (1990), Directiva de la Comisión por la que se adapta al progreso técnico el Anexo de la Directiva del Consejo 88/320/CEE sobre la inspección y verificación de las buenas prácticas de laboratorio, DO. N° L 11 de 13.1.90, 37-50

DIRECTIVA 89/569/CEE, (1989), Decisión del Consejo relativa a la aceptación por la

Comunidad Económica Europea de una Decisión-Recomendación de la OCDE sobre el cumplimiento de los principios de buenas prácticas de laboratorio, DO. N° L 315 de 28.10.89, 1-32

EN 45001, (1989), Laboratorio de ensayo, características de funcionamiento, organización, material de ensayo, aseguramiento de la calidad (versión en español de 1991), Comité Europeo de Normalización, Secretaría Central, 2, Rue Bréderone, B-1000, Bruxelles

FEIGENBAUM, A.V.. (1990), Control total de la Calidad, 3ª edic., Edit. CECSA (México)

FIDLER, D.G., (1990), Food Control, April, 117-122

GARFIELD, F.M., (1993), Principios de Garantía de Calidad para laboratorios analíticos. Edit. AOAC Internacional

GARNER, W.Y.; BARGE, M.S.; USSARY, J.P., (1992), Good Laboratory Practice Standards; Application for Field and Laboratory Studies. Edit ACS (American Chemical Society, USA)

HERTZ, H.S., (1988), Anal. Chem., 60, 75A-80A

ISO 45, (1985), International Organization for Standardization, Central Secretariat, CH-1211, 1, Rue de Varembe, Gêneve 20, Switzerland

ISO 49, (1989), International Organization for Standardization, Central Secretariat, CH-1211, 1, Rue de Varembe, Gêneve 20, Switzerland

ISO 25, (1990), International Organization for Standardization, Central Secretariat, CH-1211, 1, Rue de Varembe, Gêneve 20, Switzerland

ISO-EN-UNE 9001, (1994), International Organization for Standardization, Central Secretariat, CH-1211, 1, Rue de Varembe, Gêneve 20, Switzerland

ISO-EN-UNE 9002, (1994), International Organization for Standardization, Central Secretariat, CH-1211, 1, Rue de Varembe, Gêneve 20, Switzerland

ISO-EN-UNE 9003, (1994), International Organization for Standardization, Central Secretariat, CH-1211, 1, Rue de Varembe, Gêneve 20, Switzerland

ISO-EN-UNE 9004, (1994), International Organization for Standardization, Central Secretariat, CH-1211, 1, Rue de Varembe, Gêneve 20, Switzerland

NADKARNI, R.A., (1993), Anal. Chem., 65, 387A-395A

OBIOLS, J., (1990), Afinidad, XLVII, 428, 239-242

OBIOLS, J., (1991), Afinidad, XLVIII, 432, 79-93

OBIOLS, J., (1995), Curso de las Buenas Prácticas de Laboratorio, Instituto Químico de Sarriá (Barcelona), 8 al 29 de Junio de 1995

OBIOLS, J.; BLANCO, M.J., (1990), Afinidad, XLVII, 429, 311-315

PRADO HERRERO, M.D., (1993), Plan de Calibración, Conferencia presentada en el Curso General sobre Calidad en laboratorios de ensayo, Ferrol, 19-22 de Abril, 1993

RD 822/1993, (1993), Real Decreto 822/1993, de 28 de mayo por el que se establecen los principios de buenas prácticas de laboratorio y su aplicación en la realización de estudios no clínicos sobre sustancias y productos químicos, BOE de 29 de mayo

RD 2043/1994, (1994), Real Decreto 2043/1994, de 14 de octubre sobre la inspección y verificación de buenas prácticas de laboratorio, BOE de 24 de noviembre

RELE, (1988), Recomendaciones para un "Manual de Calidad" para laboratorios de ensayo. Documento nº2 - RELE, RELE, Avda. de Concha, Madrid

RELE C-CSQ-01, (1994), Guía RELE para la acreditación de laboratorios que realizan ensayos químicos, RELE, Avda. de Concha, Madrid

SABATER TOBELLA, J.; VILUMARA TORRALLARDONA, J., (1988), Buenas Prácticas de Laboratorio y Garantía de la Calidad: Principios básicos. Edit. Díaz de Santos, S.A.

SIMON, J.C.; HOES, F., (1994), Forum Calidad, 57, 30-38

UNE 66-501, (1991), Criterios Generales para el funcionamiento de los laboratorios de ensayo, AENOR, Fernández de la Hoz, 28010, Madrid

VALCARCEL, M.; LUQUE DE CASTRO, M.D., (1988), Automatic Methods of Analysis, Edit. Elsevier.

VALCARCEL, M.; RIOS, A., (1992), La Calidad en los laboratorios analíticos. Edit. Reverté.

III.- GESTION Y RECURSOS HUMANOS EN LOS SISTEMAS DE CALIDAD

- 1.- **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.**
- 2.- **SISTEMAS DE DIRECCION Y LIDERAZGO**
- 3.- **MOTIVACION Y FORMACION DEL PERSONAL**
- 4.- **SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO**
- 5.- **DISEÑO DEL LABORATORIO**
- 6.- **CONCLUSIONES**
- 7.- **BIBLIOGRAFIA**

1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Todas las guías acerca de Sistemas de Calidad dedican un apartado específico a los Recursos Humanos y otro a la implicación de las Direcciones. Para evitar conflictos, se ha seguido una vía diplomática y se les ha denominado «*Implicación de la dirección*» y «*Formación del Personal*». La realidad es mucho más compleja de lo que esto parece sugerir. Se aborda, pues, un tema que pese a su gran importancia no ha sido suficientemente considerado en la Química Analítica ó, en general, en el ámbito químico. Muestra de ello es que casi toda la bibliografía al respecto ha de ser extraída de otras disciplinas tradicionalmente alejadas de la Analítica y relacionadas con la temática del *Management* ¿Es, entonces, un tema trivial?

Uno de los objetivos del Capítulo será demostrar qué errado está quien ello piense. Otro, analizar la influencia e importancia del tema de la Gestión (Sistemas de Dirección o Management) y Recursos Humanos (Formación y Concienciación del personal) en la puesta a punto y mantenimiento de un sistema de calidad en el laboratorio.

Puede considerarse un error hablar de Gestión o Motivación de forma abstracta, lo que no se pretende en esta Memoria. El estudio se va a enfocar tomando como referencia un laboratorio en el cual se están implantando un Sistema de Calidad y/o proyectos de Tecnología de la Información. Algo frecuente a nivel empresarial ya que se aprovechan las necesidades de mejora que el Sistema de Calidad va pidiendo en cuanto a métodos, equipos, aparatos, etc. para introducir tales proyectos.

Considérense dos puntos de partida:

Por una parte, las guías de Calidad definen cuatro pivotes básicos (ANDRADE y McDOWALL, 1995) que deberán ser considerados en las empresas:

- * el liderazgo e implicación de la Alta Dirección
- * la implicación y participación de la plantilla
- * el deseo de todos para alcanzar un cambio en la forma de hacer las cosas
- * competencia y formación del personal para realizar las misiones asignadas.

Por otra, la actividad industrial descansa sobre cinco bases conceptuales: materias primas, maquinaria, métodos, mano de obra y organización (DOMINGUEZ, 1991). Tres de ellos (mano de obra, métodos y organización) están directamente ligados a los factores humanos. Particularmente, en el laboratorio se puede hablar de cuatro grandes factores (McDOWALL, 1993): recursos humanos, equipos analíticos, métodos analíticos y cargas de trabajo. Es bastante lógico agrupar los recursos humanos y la distribución de las cargas de trabajo en el "factor humano". Se concluye así que, de forma general, se puede hablar de tres factores principales (ver Figura 1).

A pesar de la lógica de la figura, en demasiadas compañías, se ha prestado muy

poca atención al factor humano. Ahora bien, si uno de los pilares esenciales es ignorado, ¿cómo puede funcionar adecuadamente un laboratorio (empresa)? Muy especialmente, si se acepta, de acuerdo con Black (BLACK et al, 1988), que disponer de los recursos humanos adecuados constituye el mayor reto en el management.

Según Galgano, el factor humano constituye (GALGANO, 1993), «... el colaborador, considerado no ya como un instrumento, sino como un gran recurso de la empresa. Este recurso es el único en la empresa que no tiene límites, en tanto que todos los demás son limitados ...»

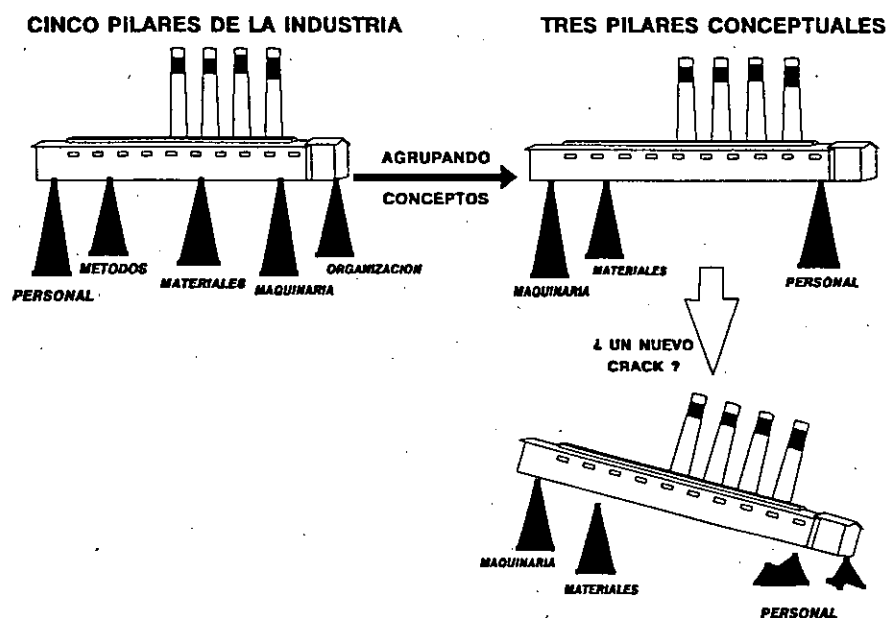


Figura 1: Pilares de una industria. Destaca el "factor humano"

Desde el punto de vista puramente empresarial, la apertura de mercados, el progreso tecnológico, los cambios en la demanda (en el laboratorio, cambios en los métodos de análisis) y las preferencias de los clientes exigen una creciente mejora en la preparación de empresarios, mandos y trabajadores. En este entorno tan competitivo, todos los esfuerzos deben ir orientados a mantener las ventajas competitivas de la organización (RUIZ Y MANDADO, 1989; RUIZ, 1995) y, por por tanto, a subsistir en el mercado. Con este objetivo, el elemento clave para el éxito o fracaso de cualquier empresa es el factor humano (PERAITA, 1995).

Curiosamente, la escasez de mano de obra cualificada es un grave problema en España (JURADO, 1994).

Como se intuye, la situación española no es buena. Muy especialmente (OTERO, 1994) debido a:

- 1.- La tardanza en reconocer la importancia de la formación como valor estratégico de empresa
- 2.- El tejido productivo está integrado fundamentalmente por PYMES, con un 99.8% de empresas que no superan los 250 trabajadores y un 93% que no supera los 10 empleados. La articulación de planes de formación es, en consecuencia, bastante difícil.

1.1.- CALIDAD Y AUTOMATIZACION DEL LABORATORIO, REPERCUSIONES

¿Cuál es la tendencia en los laboratorios actuales? En gran número, están implantando aplicaciones de la Tecnología de la Información y Automatización (ANDRADE et al, 1992; MAHAFFEY, 1992) debido a múltiples causas externas e internas que obligan a mejorar la productividad y reducir costos. Ahora bien, la automatización deberá actuar como vía de mejora y soporte de la calidad, a título de ejemplo, para:

- * Automatizar métodos, particularmente aquellos que implican un alto nivel de trabajo manual
- * Automatizar cálculos reiterados o tediosos (o inviables manualmente);
- * Planificar y distribuir el trabajo y recursos
- * Asegurar la integridad de los datos mediante los sistemas de seguridad y capacidad de auditoría de los LIMS (Laboratory Information Management System)
- * Reducir el tiempo necesario en la emisión de resultados
- * Incrementar la seguridad e higiene, etc.

De esta forma, los LIMS y la automatización del laboratorio son estrategias fundamentales en la operación de un sistema de calidad.

Sin embargo, deberá tenerse en cuenta que tanto la introducción de un sistema de calidad como un proyecto de automatización del laboratorio (o ambos) cambiarán drásticamente las actividades laborales de toda la plantilla: técnicos, científicos y directores. La primera parte de este Capítulo se centra en los problemas a los que se deben enfrentar los mandos cuando se aborda un proyecto de cambio y trata de responder a la pregunta ¿está la dirección preparada para los retos que ello implica? En la segunda parte del tema se plantea idéntica cuestión para los trabajadores.

2.- SISTEMAS DE DIRECCION Y LIDERAZGO

Al introducir un sistema de calidad, la dirección afronta dos grandes problemas:

- a.- Adaptarse ella misma al nuevo ambiente técnico (adaptación técnica)
- b.- Convencer a sus subordinados para que éstos se adapten eficientemente (adaptación directiva).

Durante la implantación de un proyecto de calidad o de automatización, deberán tomarse muchas decisiones técnicas que estén basadas en el conocimiento y la experiencia de los individuos (gestión técnica), p.e., establecer y analizar las rutinas de trabajo del laboratorio. Ahora bien, éstas son facetas bastante próximas a la gestión clásica. El problema es que la dirección raramente está entrenada de forma adecuada para los cambios en la gestión directiva y éstos afectan tanto a sus subordinados como a ella misma (ANDRADE y McDOWALL, 1995).

El cambio de una forma de gestión a otra no es sencillo por diversos motivos. Hay muchas decisiones a tomar con diversos grados de riesgos y consecuencias. Si muchas veces se falla a la hora de comprar un simple accesorio para el trabajo (MCDOWALL, 1994a), ¿puede afirmarse que se sabrá planificar adecuadamente la automatización del laboratorio? Una consecuencia que resulta de los proyectos complejos de automatización y de los sistemas de calidad es que sin la participación activa del usuario y de la dirección, las probabilidades de fracaso son altas (McDOWALL, 1993).

Por otro lado, muchos de los proyectos que implican cambio se centran en el objetivo final del cambio (el sistema de calidad o el proyecto de automatización), olvidando el proceso (su implementación). Pero es el proceso que implica la interacción con los trabajadores el que determina el éxito o el fracaso. Por tanto, el entrenamiento y formación de la dirección debe analizarse de forma crítica ya que se requieren cambios importantes en la forma de gestionar. No es sorprendente que en muchos equipos de dirección, los responsables de los proyectos en curso no evalúen las acciones a tomar después de los fallos y no se aprecien las necesidades de alteración de las prácticas de trabajo y gestión rutinarias (McDOWALL, 1994b).

2.1.- ACTITUDES DE LA DIRECCION GENERAL, RESISTENCIAS

El punto de partida para buscar la solución a esta discusión es la necesidad de que la Dirección General desee realmente la implementación de un SAC efectivo. Esto no se puede imponer sino que vendrá derivado de estudios de mercado, prospecciones de expansión futura, éxitos o fracasos en los negocios, etc. Sea cual sea la razón, es importante que la compañía realmente desee establecer programas de mejora. De todas formas, esto no siempre es el caso, bien a nivel de Dirección General bien a nivel de

mandos operativos. ¿Por qué es tan reacia al cambio la jerarquía?

Los gestores son los máximos responsables del cambio y la implantación de los SAC. Es la Dirección General la que decide qué modalidad de sistema se implantará y las diferentes responsabilidades (ISO, 1994; EN, 1989): «... *la responsabilidad y compromiso de la política de calidad pertenece al más alto nivel de dirección. La gestión de la calidad es una parte de la gestión general que dicta y pone a punto la política de calidad ...*». La cuestión es cómo extender este concepto a través de toda la cadena de mandos y ganar adhesiones. Una de las dificultades es que los mandos (en general, ya sean del laboratorio o la empresa) no están cualificados en temas de calidad o son reticentes a cumplir con las reglas derivadas de las normas ISO o EN, muchas de las cuales son de sentido común (ver Capítulo I).

El cambio es lento ya que se trata de modificar toda una cultura empresarial. En la experiencia japonesa -sin duda, la más autorizada-, se citan períodos de cinco a diez años (GALGANO, 1993). Un intento español de mentalización a mencionar fue el "XXIX Congreso Nacional de AEDIPE (Asoc. Española de Dirección de Personal)" que, bajo el lema, "*Un reto: Movilizar los recursos humanos hacia la competitividad*", tuvo lugar en Bilbao, del 5 al 7 de Octubre de 1994. Allí se concluyó que es imprescindible cuidar áreas de la empresa tales como: formación, motivación, retribución, valoración e información fluida (SANCHEZ, 1994).

La resistencia principal estriba en que no son conscientes de que plantean oposiciones al cambio o a las mejoras. Una razón para ello podría estar en que negar las responsabilidades está fuertemente arraigado en el subconsciente de las personas; echando la culpa del fracaso a otros factores más que a ellos mismos (ARGYRIS, 1991; TOWNSEND, 1992). Así, en una consultoría donde había salido mal un proyecto, el Director General organizó una reunión para discutir las causas del fallo. El reconoció su propia responsabilidad en diversos problemas pero no logró que sus consejeros hiciesen lo propio (aún sabiendo ya de antemano que había algunos problemas particulares) (ARGYRIS, 1991).

La clave para el éxito es lograr que todos los mandos adopten el énfasis en calidad como un problema de ellos mismos. En este punto, la Dirección General debe exhortar al cambio y comunicar su deseo expreso de proporcionar los medios necesarios para alcanzar los objetivos. Tras ello, la Dirección probablemente dirá que la calidad es de todos y que todo el mundo debe ser oído. Aquí surge el primer conflicto serio ya que una cosa es decir que la nueva política de la empresa es la calidad y otra, muy diferente, ponerlo en práctica. Es lo que, Sener (SENER, 1988) titula "*Movilización de la línea jerárquica*" para el cual una idea fundamental es establecer estructuras participativas.

Y es que la mayor revolución en cuanto a actitudes humanas, probablemente, tendrá lugar en los mandos de nivel medio o de primera línea. Todos ellos deben cambiar desde una actitud de órdenes hacia otra de trabajo en equipo. Desde el punto de vista del

laboratorio, el trabajo diario se ha vuelto tan complejo que las personas no pueden funcionar aisladamente, es necesario el equipo. Esto implicará trabajar con deseos de discusión, colaboración y decisiones compartidas; es lo que se denomina "empowerment" (potenciación). Se tratará un poco más en el siguiente epígrafe. Es un tema bastante desarrollado en algunas compañías americanas pero que las europeas aún necesitan mejorar más (ANDRADE y McDOWALL, 1995). En opinión de Teodoro Aguado, Director del Centro de Perfeccionamiento de la Alta Dirección de Empresa (PERAITA, 1994a), el gran defecto de muchos directivos españoles es que no saben trabajar en equipo ni dialogar.

La mutación en la mentalidad de las jefaturas no es fácil. Una de las razones puede estar en lo que se ha dado en llamar *«la forma en que los expertos evitan el cambio»* (ARGYRIS, 1991). Para no presentar resistencias se necesita aprendizaje y deseo de alcanzar los objetivos de cambio de la compañía. A pesar de esta evidencia, algunos mandos no están interesados en asistir a cursos o seminarios y son difíciles de persuadir de que ellos mismos se constituyen en obstáculos para la implementación de un sistema de calidad. Parece como si los gestores y directores fuesen reticentes a reconocer sus necesidades de aprendizaje.

Un experto japonés, Mizuno (GALGANO, 1993), habla de los directivos (jefes) que obstaculizan la introducción de la calidad y los divide en cuatro categorías:

- a.- Los que no saben nada de la Calidad (Total)
- b.- Los que conocen la Calidad pero no les interesa
- c.- Los que se oponen porque consideran que no es necesaria
- d.- Los que creen que la Calidad se aplica en su empresa, aunque no es cierto

Según Mizuno, los directivos de la cuarta categoría son los más peligrosos porque oponen una mayor resistencia a la implantación de la Calidad (Total).

La introducción de un nuevo sistema o proyecto (particularmente en el laboratorio) puede suponer un "terremoto". Y es que cuando se cambian los métodos, uno debe identificar qué se hace bien y qué, mal. A este replanteamiento del trabajo se le suele llamar "re-engineering" (rediseño). Al realizar tales estudios, los errores - inevitablemente - aparecen. Por esta razón, no se justifica la actitud hostil de algunos mandos hacia el grupo de trabajo encargado de investigar cuáles son los problemas existentes para diseñar e implementar planes de mejora. Tal actitud será un serio obstáculo en esos planes. Esos mismos mandos pueden tratar de ocultar los puntos de no cumplimiento o presionar al grupo de auditores para "dejar de lado los pequeños detalles". Tampoco son partidarios de que se hagan preguntas a los subordinados o de que se analice su actitud técnica (un Sistema de Calidad nunca debe enfocarse en la búsqueda de culpables). Será este tipo de gestores los que no entiendan que la inspección es necesaria para la mejora. Es cierto que podrían lograr "excelentes" informes de auditoría; pero ¿es ello realmente beneficioso?

¿Quién niega sus responsabilidades y por qué? Habitualmente hay diversas "razones" para que los mandos nieguen sus errores y sean reticentes a implantar un sistema de calidad. Ahora bien, raramente emergen de forma consciente; están fuertemente enraizadas en el subconsciente (GARCIA LAVANDERA, 1989):

- a.- Temor por la pérdida de prestigio personal. Para algunos mandos, un error descubierto en su departamento supone un ataque a su prestigio y lo hacen vulnerable a las críticas. Por tanto, desarrollan un mecanismo de autodefensa que puede llevarles a buscar "justificaciones" lejos de sí mismos. Para evitar estos problemas pueden llegar incluso a ocultar datos o dejar de decir toda la verdad así como ejercer una presión excesiva en sus subordinados. En este aspecto, E. Jurado (JURADO, 1994) afirma que la política del "orden y mando" de los directivos esconde carencias de liderazgo y una personalidad débil.
- b.- Temor a perder el status. Ante los SAC o proyectos de Tecnología de la Información, algunas personas pueden verse obligadas a cambiar su trabajo habitual, pudiendo esto repercutir tanto a nivel de posición jerárquica como de relaciones humanas. De nuevo se desarrolla un mecanismo de oposición al cambio.
- c.- Apoyo a los colaboradores. Ocasionalmente, sentimientos éticos o morales hacen que algunas personas defiendan fuertemente a sus colaboradores personales. En estos casos, el proyecto de mejora puede verse modificado de forma sesgada ya que se intenta adaptar a los deseos de un grupo de personas, lo cual puede ser un error o no ser lo más adecuado para una situación determinada.

Un cuestionario distribuido entre ejecutivos y mandos medios españoles, preparado para que ellos mismos calificasen sus actitudes ante su gestión y capacidades de mando demostró que calificaban correctamente (más de 3, sobre 5) sus capacidades para adoptar y cumplir objetivos pero negativamente (3 o menos, sobre 5) para la receptividad y la gestión del personal. También se auto-revelaban como reticentes a discutir los problemas y muy enfocados hacia los problemas administrativos; no eran partidarios de asumir riesgos (GARCIA ECHEVARRIA, 1991). Esto significa, esencialmente, que las resistencias al cambio son bastante fuertes y pueden ser muy costosas. Sólo mediante el diálogo abierto entre trabajadores y mandos pueden alcanzarse soluciones satisfactorias.

¿Por qué se ha mantenido durante tanto tiempo la idea de que sólo los jefes saben y sólo ellos pueden asumir responsabilidades? En mi opinión, debido al hecho fundamental de la educación (en su más amplio sentido).

Para demostrarlo, hágase un poco de historia. Desde los artesanos del neolítico hasta los arquitectos de las catedrales europeas, los "sabios", los únicos que podían afrontar el reto de un trabajo o una dirección, eran unos pocos elegidos (clanes, gremios,

transmisión oral secreta, oficios familiares, etc.).

Deberá esperarse hasta la revolución industrial del S.XVIII para que comience una cierta segregación entre la función directivo-capitalista y la función técnica. Sin embargo, eran todavía pocos los elegidos para la dirección y el binomio capital-dirección y jefatura técnica estaba muy frecuentemente en manos de familias o clanes.

Hay que aguardar hasta 1903 a que Frederick Winslow Taylor (un trabajador que llegó a ingeniero) plantearse su "*Scientific methods to the solution of factory problems*". En la reunión de ese año de la *American Society of Mechanical Engineers* estableció «... que los trabajadores de todas las clases desean abandonar toda idea de servidumbre y dedicar todas las energías a realizar el máximo trabajo posible siempre y cuando estén seguros de obtener una recompensa permanentemente» (en BIRD y GERMAIN, 1986). Este tipo de teoría (Tayloriana) consideraba que sólo los mandos eran capaces de asumir responsabilidades.

¿Por qué se ha mantenido esta opinión como cierta? Aquí es donde la educación juega su papel fundamental. La Figura 2 (adaptada de (DÍAZ PIDIVAL, 1989)) muestra como ha ido evolucionando la diferencia en los niveles culturales entre mandos y trabajadores. Ante las grandes diferencias de cultura, podría ser aceptable e incluso correcto el comportamiento taylorista de los mandos de fábricas y departamentos.

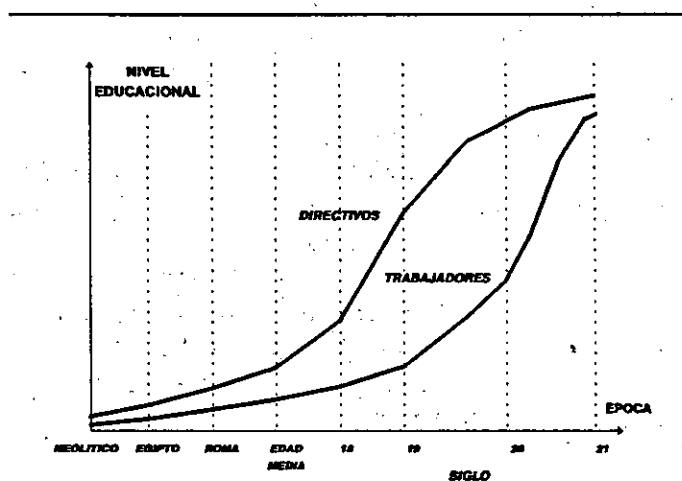


Figura 2: Diferencias de cultura mandos-trabajadores

A medida que el desarrollo tecnológico permite una mejor distribución del trabajo; se implanta la jornada laboral de 40 horas y los hijos de los trabajadores acceden a mayor educación, la gran masa trabajadora y sus familias van adquiriendo mayor cultura general y mayor cantidad de conocimientos. A principios de este siglo se produjo

un salto cualitativo ya que tanto antes como después de las guerras mundiales con trabajo, tesón, algunos conocimientos e iniciativa se podía lograr el triunfo (es la época del nacimiento de las grandes empresas multinacionales actuales).

También en la época que va desde finales del siglo pasado a comienzos de éste, comienzan a hacerse públicas preocupaciones por las condiciones laborales. Pioneras fueron (a modo de ejemplo) el Acta de Explosivos de 1875, en EEUU y, en Canadá (Ontario), el Acta de Compensación de los Trabajadores de 1915 (BIRD y GERMAIN, 1986). Desde esos momentos el trabajador ya no es un simple engranaje de la máquina (recuérdese a Charles Chaplin en "Tiempos Modernos") sino que exige mucho más y, efectivamente, comienza a ser tratado con respeto.

Surgen en esta época algunas de las teorías de conocimiento más conocidas. Una de ellas era la de Taylor. Posteriormente se plantean las teorías X e Y de McGregor donde la Y corregía a la X según la cual el trabajador era perezoso y evitaría cualquier responsabilidad. El hecho de que el propio McGregor estableciese en su teoría Y *«... que el trabajo es tan natural como el juego y que la gente puede aprender a soportar responsabilidades así como ser motivada por medio de recompensas ...»* es un giro radical hacia la humanización de las empresas. Abraham Maslow, Frederick Herzberg, Robert Blake y Jane Mouton (BIRD y GERMAIN, 1986; BLACK et al, 1988) establecen también teorías con la persona como punto central; las diferencias estriban en lo que cada autor considera como más importante para la persona.

Sin duda, la teoría más radical es la que está en funcionamiento en las empresas japonesas, la Teoría Z de W. Ouchi (OUCHI, 1985). Aunque es difícil resumirla en dos o tres frases, la idea clave es que los japoneses han decidido convertir la empresa, cada empresa, en algo que pertenece a todos los trabajadores, desde el director general al telefonista ya que es lo "lo que les da de comer" y, muy posiblemente, será lo que dejen a sus hijos (es una peculiaridad japonesa). Pero ello no quiere decir en absoluto que los occidentales no podamos hacer algo parecido. Valga como caso práctico el siguiente ejemplo.

En la década de los 70, Motorola tenía una fábrica ruinosa cerca de Chicago. Producía 1000 televisores al día con 1000 trabajadores directos y 600 indirectos. Su tasa de rechazos era del 60% y unos gastos en garantías de 16 millones de dólares. La fábrica fue adquirida por la empresa Matsushita y a los tres años producían 2000 televisores/día con los mismos trabajadores directos y 300 indirectos. Los rechazos disminuyeron al 1% y los gastos en garantías eran de 3 millones de dólares. La plantilla era casi la misma que antes (personal americano). Sólo la dirección había cambiado, ahora era japonesa. ¿Mito del trabajador japonés? Claramente, no; la gestión (management) de un buen o mal equipo directivo (WIGGENHORN, 1991). La opinión del Presidente y fundador de la compañía japonesa, K. Matsushita (GALGANO, 1993) es rotunda: *«... para Uds. la esencia de la gestión consiste en tomar ideas de las cabezas de los directivos y ponerlas en las manos de los operarios. Para nosotros, la esencia de la gestión es precisamente*

el arte de movilizar los recursos intelectuales de todo el personal y ponerlos al servicio de la empresa. Dado que nosotros hemos evaluado mejor que vosotros los desafíos económicos y tecnológicos, sabemos que la inteligencia de un grupo de directivos, por muy brillantes y capaces que sean, no basta para garantizar el éxito ...»

2.2.- ¿COMO EVITAR LAS RESISTENCIAS DE LOS MANDOS AL CAMBIO?

El reto real para los mandos es aceptar la participación tanto en los temas de calidad como de automatización y delegar responsabilidades. Los mandos deben buscar vías para un contacto más informal con la plantilla y mantenerla informada, también deben mostrar un interés genuino en los problemas de sus plantillas; aquellos que revelan nulo interés por los problemas humanos, pueden no ser los más adecuados para la gestión (SERIEYX, 1988; VEDRINES, Dossier 122).

¿Por qué son tan importantes los estilos de dirección? ¿Por qué son los mandos reticentes al cambio tan peligrosos para los proyectos de calidad o de automatización? Porque un director que patrocine (esponsorice) activamente y que soporte los proyectos de cambio será el punto de referencia para sus subordinados. El patrocinio y participación activa en los proyectos permite que éstos se lleven a cabo de forma profesional. La gestión inteligente permitirá saber anticipadamente que las cargas de trabajo se van a incrementar y que algunas (bastantes) muestras se van a analizar por duplicado. Esto debe explicarse y justificarse a los trabajadores del laboratorio.

Básicamente, se trata de abandonar la Dirección por Objetivos (de entrada tardía en España) por la Dirección por Políticas (concepto que aún llegará más tardíamente). La gran diferencia está en que la segunda modalidad necesita e implica la colaboración de todas las personas, la dirección por objetivos ya se ha abandonado como vía óptima puesto que eran los objetivos del "jefe", no los de los empleados. Este tema ha sido tratado en detalle por Galgano (GALGANO, 1993).

Adicionalmente a la "adaptación directiva" citada al comienzo del capítulo, un jefe de laboratorio se verá enfrentado a un problema bien conocido: los proyectos de Tecnología de la Información y de Calidad pueden entrar en conflicto con la rutina de trabajo. La cuestión es que el personal del laboratorio será juzgado por su trabajo normal y rutinario pero raramente por los esfuerzos que realizan en los proyectos. Por esta razón, podría ejercerse demasiada presión sobre los trabajadores para que paren los proyectos de mejora y realicen su trabajo rutinario. Esta actitud creará de forma inmediata un sentimiento de impotencia que seguirá presente durante mucho tiempo.

En cuanto a los grupos de trabajo, frecuentemente empleados, sólo podrán ser efectivos si están apoyados por los mandos inmediatos en los diferentes departamentos y estos por la Alta Dirección. De esta forma, es posible identificar los puntos de obstrucción al cambio y tratar de evitarlos por medio del diálogo. La realidad es que la

Alta Dirección debe tratar de persuadir, pero es ella la que está al frente y no deberá permitir que los programas se alteren o se retrasen por las resistencias de una persona o departamento. Una forma de evitarlas es mediante el sistema matricial de dirección (FONS, 1995).

La implicación y potenciación (empowerment) debe adquirirse mediante cursos intensivos (jornadas, seminarios, reuniones, etc.) donde se expongan estos nuevos conceptos de forma clara, concisa y orientada a los mandos. En ellos, la Dirección General debe mostrar su firme resolución de acceder a un nuevo tipo de dirección que implicará un gran nivel de cambios en la filosofía del trabajo diario. También deberá establecerse que los mandos deben estar implicados en los cambios y que no se permitirán resistencias. Hay que cambiar la mentalidad de hacer bien las cosas a hacer bien las cosas a la primera. Este tipo de reuniones deberían funcionar como un diálogo "cara a cara" donde estimular a los mandos para descubrir los fallos propios y los de sus departamentos. Tras ello, los participantes son animados (mediante un clima de confianza, no de represión) y se buscan propuestas. Se eligen vías de mejora y acciones a tomar - generalmente en lugares donde ligeras modificaciones suelen ser muy visibles-. Se tratará de usar el brainstorming para encontrar y enunciar soluciones a los problemas planteados. Cualquiera que haya sufrido una falta de calidad puede ayudar mucho en esta etapa y así cabe recordar aquí que *«todos los departamentos son clientes y suministradores»* (JURAN, 1988).

Lejos de ser reuniones a temer, son momentos en los cuales se puede demostrar la valía de cada cual y sus aptitudes técnicas, donde incluso se pueden afianzar (o ascender) posiciones en la cadena jerárquica. Una vez que los mandos comprendan que el ambiente es el propicio para la mejora, deberán crear exactamente ese ambiente en su departamento. Con ello lo que se logra es una estructura jerárquica mucho más horizontal, operativa y orientada a hacer bien las cosas desde el punto de vista de la calidad. La delegación de responsabilidades sí será posible.

La idea que subyace es realizar una metamorfosis, una ruptura desde las estructuras antiguas de la organización donde todo el mundo debe estar implicado y todo el mundo siente que es necesario (BOATH y NICHOLSON, 1994). Evidentemente, esto representa un reto ya que el trabajo en equipo y la delegación de responsabilidades implica tener conocimientos profundos y amplios (o el deseo real de aprender permanentemente).

2.3.- NUEVOS ASPECTOS EN EL PAPEL DE LA JEFATURA

La gestión se nutre de dos componentes principales. Por un lado, el "poder" que está definido por la estructura y jerarquías de la compañía. Por otro, la "autoridad moral", la cual deriva del prestigio de cada persona, sus conocimientos y actitudes. Este segundo es el más relevante en el análisis de las relaciones entre los mandos y la plantilla.

Dado que los mandos no pueden vigilarlo y controlarlo todo los subordinados pueden no realizar sus tareas adecuadamente. Crear un ambiente donde todo el mundo acepte sus propias responsabilidades es una buena vía para evitar problemas y conflictos.

Los jefes autoritarios deberían tender a adoptar las siguientes líneas de actuación (TEA/CEGOS, Dossier 126/B):

- a.- Informar a los trabajadores acerca de los objetivos y resultados obtenidos; para que estos alcancen un sentimiento de pertenencia activa al laboratorio. Hay que explicarles porqué tienen que trabajar de una forma y no de otra. Las vías hay que explicarlas más que imponerlas.
- b.- Reconciliar los objetivos de la compañía con los intereses de los trabajadores. La idea es buscar gente que desee trabajar hacia la calidad más que hacia el reloj. Esto sólo se puede alcanzar mediante un diálogo orientado a explicar lo que la compañía necesita de cada trabajador y lo que ésta va a ofrecer a cambio.
- c.- Integrar el trabajo personal en la compañía. Los trabajadores han de ser persuadidos de que su trabajo es realmente necesario para que el laboratorio sobreviva. El trabajo debe ser realizado correctamente, de lo contrario se producirán pérdidas tanto directas como indirectas. Recordar que las pérdidas directas son sólo la punta del iceberg de la no calidad.
- d.- Formular objetivos realistas; un jefe de laboratorio debe saber cuántas muestras pueden ser analizadas por día y debe conocer los problemas que se le plantearán más frecuentemente. Deberá analizar las cargas y distribución de trabajo, racionalizar el uso de los sistemas automáticos, estudiar las inversiones, compras de nuevos equipos, realización o asistencia a cursos de formación, etc. En resumen, deberá actuar como un gestor en el amplio sentido del término.

Es erróneo pensar que todo ello depende de la intuición personal. Recientes experiencias (TEA/CEGOS, Dossier 126/HH), sugieren que el liderazgo depende de la habilidad para adaptarse a las necesidades del grupo. Idealmente, el "jefe" debería tener las siguientes habilidades:

- a.- Formación y experiencia adecuada a las funciones de laboratorio
- b.- Habilidad para coordinar la plantilla y solucionar conflictos dentro del laboratorio.
- c.- Comunicatividad y capacidad para delegar autoridad (no poder)
- d.- Alta capacidad de trabajo, no sólo de tipo burocrático si no también de tipo técnico para ser capaz de colaborar en los trabajos del laboratorio cuando ello sea necesario
- e.- Accesibilidad, rectitud y honestidad, capacidad para escuchar
- f.- Permanente deseo de aprender y aplicar los conceptos adquiridos a través de

- lecturas, asistencia a congresos, workshops, etc.
- g.- Seriedad, el jefe de laboratorio debe saber qué se hace en su laboratorio y contra qué dificultades se enfrenta. Deberá defender sus resultados donde sea preciso.

El jefe de laboratorio suele actuar a dos niveles; al de la Alta Dirección y al de los trabajadores. De esta forma, resulta ser el canal por el cual los deseos y objetivos de la compañía se transmiten hacia los niveles más bajos y *vice versa*. En este sentido, puede afirmarse que la dirección es un arte; pero un arte basado en el conocimiento del laboratorio, sus fortalezas y sus debilidades, limitaciones y capacidades. Es un arte con una exigencia fundamental (ANDRADE y McDOWALL, 1995): diálogo y razonamiento con todo el mundo.

De hecho, si bien es cierto que un individuo puede influir en los resultados de una compañía, la compañía también puede ejercer influencia en el comportamiento de este individuo. Si la cultura de la compañía no permite trabajar de acuerdo con estas ideas y según los criterios de sus directivos, los mandos están condenados a ser "malos jefes". Por ello, para estudiar la cadena jerárquica, lo primero a saber es en qué condiciones se permite el trabajo. De nuevo, esto está lejos de ser sencillo. Los SAC y la potenciación (empowerment) están especialmente pensados para evitar estos problemas y por ello son necesarios en los laboratorios.

¿Por qué encuentran algunos mandos tan difícil actuar según las pautas antes descritas? Básicamente porque tradicionalmente han estado asociados con el poder más que con la autoridad y, de alguna forma, todos tendemos a emular lo que hemos experimentado y ello, con harta frecuencia, ha sido una dirección basada en órdenes. Los mandos deben aceptar que los trabajadores son uno de los grandes recursos de la empresa y actuar en consecuencia. El problema es que tanto la aptitud técnica como directiva (psicológica) no puede ser adquirida en las universidades (donde estos temas ni tan siquiera se mencionan), sino por medio de lecturas y entrenamiento junto a buenos mandos y directivos.

Hay que eliminar la idea de que los jefes lo saben todo. Lo cual es especialmente evidente cuando se trata de la implantación de nuevas tecnologías o LIMS (McDOWALL, 1993; DESSY, 1993; FAULKNER et al, 1992; COOPER et al, 1992). Los enormes avances en las nuevas tecnologías afectan fuertemente a los laboratorios de diversas maneras. Es una opinión bastante extendida (DESSY, 1993) que los LIMS están infra-utilizados debido a que mucha gente aún no sabe lo que se puede lograr de ellos. Un mando del laboratorio puede tener experiencia en una técnica analítica, en dos o en tres, pero pocos (si es que hay alguno) serán expertos en todas.

En esta vía, y centrado en los aspectos informáticos del LIMS, Dessy (DESSY, 1993) defiende un cambio total en el flujo de información en el laboratorio; esto es, desde una estructura rígida a una más flexible. En mi opinión (ANDRADE y McDOWALL, 1995) la única vía para alcanzar la inversión de la clásica pirámide directiva hasta el

nuevo concepto de la gestión (management) es la filosofía de calidad. El nuevo estilo de la gestión (jefes de mentalidad abierta) debe centrarse en un aspecto: aceptar las aproximaciones multidisciplinares a los proyectos de cambio como los aquí tratados.

El conflicto mencionado acerca de dedicar la plantilla a tareas de implementación en lugar de al trabajo rutinario puede solucionarse fácilmente si en la empresa existe una visión general y de conjunto. Así, McDowall (McDOWALL, 1994b) ha sugerido que deben crearse "unos grupos de automatización". Diseñados a escala de compañía y con sus propios recursos y personal. No es necesario que sean numerosos aunque sí multidisciplinares (áreas de informática, laboratorio, procesos, mantenimiento, etc). Sus misiones principales estarían asociadas a la coordinación e implementación de los proyectos de Tecnología de la Información en el laboratorio y otros departamentos, evitando así conflictos de intereses y disponiendo de un personal altamente especializado y competente. El jefe de laboratorio debe ser un colaborador activo y permanente de este grupo ya que gran parte de sus problemas se verían resueltos satisfactoriamente. Es cierto que puede perder cierto grado de poder, pero ganará en autoridad moral.

El grupo de automatización podría tener otro tipo de labores igualmente interesantes (ANDRADE y McDOWALL, 1995); entre ellas, realizar auditorías del laboratorio -implicándolos en los sistemas de calidad-, colaborar como puente entre los departamentos de mantenimiento y laboratorio; actuar como recopilador del "know how" de una empresa y que suele perderse en los cambios de jefaturas; jubilaciones, reestructuraciones, etc. Sería, en suma, un grupo dinámico sin dependencia jerárquica de un departamento particular sino de Gestión de Calidad.

Si se unen las dificultades inherentes a la gestión de un laboratorio y las de mantenerse actualizado profesionalmente (lectura científica, asistencia a workshops, congresos, etc.) resulta que el mando debe delegar responsabilidades como única vía para encontrar tiempo para todo ello y para charlar con la plantilla de forma distendida.

En esta línea de aprovechamiento del tiempo, de acuerdo con Boath (BOATH y NICHOLSON, 1994), cuando más de un 25% del tiempo de los jefes se gasta en actividades de mejora, se puede decir que el sistema de calidad es efectivo (si se combina con trabajo en equipo y comunicación horizontal). La excelencia en la calidad se caracteriza porque cerca de un 75% del tiempo de los jefes se usa en actividades de mejora!

2.4.- ESTILOS DE DIRECCION

El objetivo de este apartado es poner de relieve el hecho de que no hay una única forma de dirigir. Aunque no es descabellado decir que existen tantos estilos de dirección como de gestores (mandos), resulta más coherente tratar de abordar una mínima clasificación sistemática. Lo que resulta más complejo es que no hay estilos de dirección

buenos o malos. Cualquiera de ellos puede ser eficaz o ineficaz según se mantenga una actitud de equilibrio o se ejecute una forma de trabajo sistemáticamente. Un directivo eficaz no es necesariamente el que más se entrega a su trabajo, sino el que mejor combina la lealtad a los objetivos de la empresa y la camaradería con sus subordinados. El equilibrio dista mucho de ser sencillo y la clave es adaptarse a cada situación particular. De acuerdo con este equilibrio se han descrito hasta diez estilos básicos de dirección (TEA/CEGOS, Dossier 122/HH) según que los mandos den prioridad a una u otra necesidad y bastante fundamentados en las teorías de la dirección de McGregor (BLACK, 1988). El resumen se presenta en la Figura 3 (adaptada de TEA/CEGOS, Dossier 122/HH).

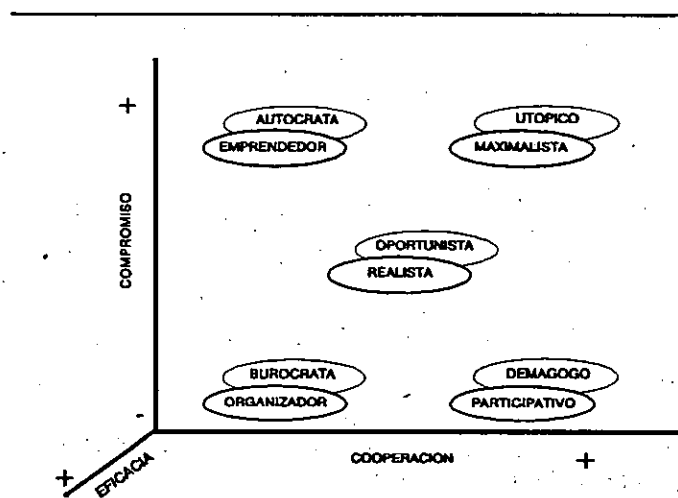


Figura 3: Diferentes estilos de Dirección

La primera impresión, es que hay cinco grandes formas de dirigir con posibilidades de eficacia (estilos denominados Organizador, Participativo, Emprendedor, Realista, Maximalista) y cinco estilos que tienen altas probabilidades de ineficacia (Burocrata, Demagogo, Oportunista, Autócrata y Utópico).

- 1.- *El Organizador*: considera que lo esencial es tener todo previsto y organizado. Mantiene las formas y deja trabajar sólo a sus subordinados. Únicamente en caso de problemas se debe acudir a él.
- 2.- *El Participativo*: no ejecuta una jerarquía como tal. Los subordinados participan activamente y saben que pueden contar con él. Prefiere resolver los conflictos analizando sus causas y no las personas.
- 3.- *El Emprendedor*: la jerarquía es clara y gusta del poder para hacer prevalecer sus ideas y concepciones. El toma las decisiones aunque acepta opiniones.

4.- *El Realista*: nunca adopta decisiones sin consultarlas para saber qué es posible y realista exigir. Tiene habilidad para hacer bien las cosas pero, sobre todo, se preocupa de no hacerlas mal. Le gusta negociar para evitar conflictos.

5.- *El Maximalista*: crea un clima exigente para resultar útil a la organización. Busca las causas reales de los conflictos para plantear y definir soluciones serias y definitivas. Ejerce influencias fuertes sobre sus subordinados pero también acepta sus sugerencias.

6.- *El Burócrata*: vive aislado de los colaboradores y se considera miembro de una "casta". Transmite las órdenes correctamente pero deja bien claro que no son ideas suyas. Evita los problemas y trata de protegerse.

7.- *El Paternalista y Demagogo*: no le gusta hablar de órdenes o jerarquías y trata de satisfacer siempre a sus subordinados. Son muy influenciables y como buenos demagogos hacen caso de todas las sugerencias de su personal.

8.- *El Tecnócrata y Autócrata*: son dirigentes que piensan mucho en cómo acaparar poder. Son muy autoritarios y tienen la idea de que dejar desarrollar la influencia de un colaborador es a costa de la suya propia. Prohíben saltarse la línea jerárquica. Irritan a mucha gente y su preocupación esencial es tomar decisiones técnicamente buenas.

9.- *El Oportunista*: es "político". Busca alianzas o las rompe según necesidades. Parece muy cordial pero los subordinados tratan de complacerle porque nunca saben qué puede suceder, lo que no crea gran eficacia.

10.- *El Utópico-Modernista*: se confía con demasiada facilidad, quiere promover modelos nuevos de relaciones jerárquicas y llega a sentirse decepcionado. Para él todo ha sucedido demasiado rápido. No define objetivos claros y confía en la estructura y dar tiempo al tiempo. No suelen ser eficaces en los problemas diarios.

¿Cuál es el estilo adecuado? Cualquiera de los cinco primeros podría serlo. Pero, en todo caso, aquí se propone una combinación de las siguientes actitudes esenciales:

1.- Aceptar las sugerencias de los colaboradores, emplear el brainstorming (DE PRADO, 1995) con ellos y seleccionar las ideas consideradas válidas

2.- Actuar sin recordar permanentemente la jerarquía pero dejando clara la posición de cada cual, al final, las decisiones y peticiones de responsabilidades recaen en una persona: el mando directo. Opinión también indicada por R.C.Stern (JURADO, 1994) para el cual « ... el directivo debe mandar, pero también saber motivar a su gente ... »

3.- Un deseo permanente de aprendizaje, dando menos preponderancia a la burocracia y dividiendo ésta en áreas de responsabilidades (cada uno deberá realizar satisfactoriamente su parte). Este tema no parece sencillo ya que «... todas las empresas se enfrentan con un dilema de aprendizaje: a las personas más inteligentes les resulta más difícil aprender ...» (ARGYRIS, 1991).

4.- Implicación directa del mando en los problemas diarios del laboratorio

5.- Actuaciones de liderazgo de grupo. Los mandos y directivos actuales deben responsabilizarse tanto de personas como de recursos. Se necesitan personas con capacidad de liderar un grupo, de motivarlo (PORTILLA y RODRIGUEZ, 1995).

Como se ha indicado (BLACK, 1988), el mejor estilo de dirección será el de aquel que se adapte de día a día, de hora en hora a cada problema y a cada persona con la que se trata.

3.- MOTIVACION Y FORMACION DEL PERSONAL

3.1.- AMBIENTE DE TRABAJO

Como se discutió al hablar de la teoría del comportamiento de Taylor, la opinión de que los trabajadores trabajan por dinero es un punto de vista sesgado y demuestra que quien la soporta no tiene claro que la psicología humana es más compleja que eso.

Las personas en el trabajo buscan algo más que dinero. Algunas de las necesidades humanas primarias incluyen autoestima, desarrollo de actividades de acuerdo con sus habilidades, estima ajena, respeto, relaciones afectivas, familia, etc. (MARTINEZ, 1993). Las necesidades físicas pasan a ser de tipo secundario (una vez que las básicas de alimentación y vivienda se han cubierto) (GALGANO, 1993; BLACK, 1988). En estos conceptos se basa el resto de la discusión y tienen su origen en la teoría del comportamiento y motivación humanas propuesta por Maslow en 1955 («... una jerarquía de necesidades, de estar vivo, de estar seguro, de pertenecer, de ser algo, de desarrollar el potencial ...»), pero totalmente válida todavía (FONS, 1995; BIRD y GERMAIN, 1986).

Relacionado con el trabajo, se busca creatividad, implicación y armonía (ORERO et al, 1989). Si los trabajadores no pueden satisfacer sus necesidades básicas, realizarán los trabajos de forma reticente, apática o indiferente (el trabajo se ha convertido en alienante) y los resultados que se produzcan serán dudosos y las consecuencias que se podrían obtener, impredecibles. Por otra parte, la observación de un personal poco formado o implicado en la Calidad provocará que:

- a.- los auditores externos difícilmente acepten que se está empleando un Sistema de Calidad adecuado
- b.- la plantilla pierda su confianza en alcanzar los objetivos de calidad o automatización, lo cual conducirá a no creer en futuras promesas.

La cuestión que subyace es, ¿por qué se ha considerado que la cualidad general e innata del trabajador es la pereza? Seguramente, porque se ha mantenido la teoría Tayloriana de la gestión.

Ahora bien, los mandos no son omnipresentes; si algo va mal durante la calibración, preparación de la muestra, extracción del analito o análisis de las muestras, será responsabilidad del analista resolver el problema. Debe reconocerse que nadie sabe mejor que el trabajador encargado de un equipo o proceso cuáles son sus puntos fuertes y débiles. Entonces, ¿por qué no se le permite expresar sus opiniones y contrastarlas con las de los mandos? ¿Por qué no plantean sus opiniones?

Hay varios motivos, pero básicamente, existe una razón por la que los trabajadores no comunican sus ideas o comentarios: el miedo a los reproches y el "evitar problemas" (FONS, 1995). Así, los españoles, bien conocidos por su comunicatividad social, son clásicos no comunicadores en su ambiente de trabajo. Este hecho, indicado por varios autores (p.e. SENER, 1988) ha revelado que hay trabajadores brillantes y con iniciativa en su vida normal, pero que actúan de forma totalmente contraria en su puesto de trabajo.

3.2.- « *ERRARE HUMANUM EST* »

Hay mandos a los que no les gusta que les indiquen que se han encontrado "problemas" en sus áreas. Todo el mundo comete errores; por tanto, encontrar puntos de no cumplimiento en cualquier auditoría es absolutamente normal. Ejercer presiones, reprender o "echar broncas" no es una solución en ningún caso.

Debido a la posición y tareas de un laboratorio en una empresa (ver Capítulo II, apartado 1, con motivo del estudio de los flujos de información) la existencia de errores no sólo es posible, sino segura. Incluso no atribuibles ni a analistas ni a mandos. Dejando de lado los de tipo aleatorio o puramente debidos a procesos analíticos, hay muestras mal etiquetadas, mal remitidas, poco representativas o para las cuales se pide "analizar todo". Cuanto mayor sea el número de labores a realizar, mayor es la probabilidad de fallos. Tan sólo recordar que, tradicionalmente, los errores afectaban a una sola muestra pero con los sistemas automáticos de análisis, un fallo en una muestra se magnifica ya que puede alterar todas las relaciones muestra-resultado.

Con relación a los LIMS, se ha afirmado que aproximadamente el 90% de los errores son de introducción de datos por teclado (MARTIN, 1992). Ante tales situaciones, los mandos no pueden enfadarse por cada error que se detecta. Si la repreensión es el ambiente laboral cotidiano, nadie querrá cometer errores y se ocultarán todas sus posibles fuentes, los comentarios, sugerencias y dudas. Unicamente si el mando inmediato posee una mentalidad abierta, franca y amable, se pueden abordar los problemas, estudiarlos y detectar y corregir fallos.

La idea principal es que los errores no son "cosas mal hechas" y su descubrimiento no debe ser motivo de escándalo puesto que el error es consustancial al laboratorio analítico (DE RUIG y VAN DER VOET, 1994).

Para Chueca (PERAITA, 1995) *«es fundamental contar con una política abierta de comunicación interna, lo que los americanos llaman "management by wandering around". Las opiniones, inquietudes y demandas o sugerencias de los empleados tienen que llegar a niveles superiores ...»*

3.3.- ¿SON RETICENTES AL CAMBIO LOS TRABAJADORES?

La respuesta a esta pregunta revelará los sentimientos del mando hacia su plantilla. Hay jefes optimistas que creen que los trabajadores están deseosos por aprender y cambiar (estilo de dirección Utópico); otros creen que en absoluto lo harán (estilo de dirección Burocrático). La realidad, es que las plantillas ni están entusiasmadas ni son totalmente reticentes al aprendizaje. De forma general, los humanos quieren aprender, mejorar y cambiar, pero hay un tema importante que debe considerarse:

Los sistemas de Calidad y proyectos de automatización implican una gran cantidad de trabajo en el laboratorio. Habrá que aprender a manejar (y validar) los LIMS y comprobar que los métodos automáticos funcionan correctamente; para ello habrá que establecer correlaciones, asegurar la trazabilidad de los resultados, analizar muestras por duplicado, realizar auditorías, etc. Normalmente suele haber un encargado en el laboratorio que coordina las tareas pero aún así, el trabajo que éste debe afrontar tanto para entrenarse él mismo como para colaborar con el resto de la plantilla es enorme.

Durante el proceso de cambio, deberán cumplimentarse no sólo las documentaciones que se manipulaban en la forma clásica de operación sino también las hojas de datos electrónicas, cartas de control, calibraciones extra, etc. Quizá el problema principal que se deriva de todo ello es que los sentimientos de expectación positiva creados por las innovaciones que se tratan de implementar dejan paso a un cierto odio o resentimiento contra los nuevos sistemas (ANDRADE et al, 1994).

Ahora bien, ¿qué rechazan los analistas? ¿los nuevos sistemas o el trabajo adicional e inesperado?. Sin duda, lo segundo. Algo que resulta ser responsabilidad del

jefe de laboratorio ya que debe ser él quien decida la implementación de los nuevos equipos a través del diálogo y estudio del qué, dónde, cuándo y cómo.

¿Qué se necesita?, ¿Qué se comprará?, son cuestiones que están lejos de ser triviales y que conducen a situaciones realmente curiosas (McDOWALL, 1994a). ¿Dónde se colocará la adquisición?, ¿en una esquina o en un nuevo banco de trabajo?; ¿necesitará gases, agua, electricidad? (McDOWALL, 1994c); ¿quién será el encargado de ponerlo en funcionamiento? ¿se le retirará de otras labores para que disponga de tiempo? ¿Cuándo se iniciarán los estudios quimiométricos?, ¿quién los realizará?, etc. Son preguntas a contestar y que afectarán directamente a la actitud de los trabajadores. Antes de colocar el equipo en el lugar de trabajo, éstos deben saber porqué es necesario y cómo se va a emplear. Incluso, deberían haber participado en la especificación de las características técnicas que se habrán exigido al suministrador.

La forma óptima de trabajo es la sugerida por McDowall (McDOWALL, 1994b), según la cual se crean grupos de automatización a nivel de la empresa. A veces ésto no se logra, por diversas razones, y deben ser los analistas quienes empleen mucho tiempo leyendo los manuales (luchando contra ellos sería una buena expresión), realizando los primeros ensayos y verificando el equipo. Obviamente, no se puede poner tiempo límite para realizar todas estas labores.

El uso de la quimiometría incrementa y modifica el modo de trabajo (ANDRADE et al, 1993; McDOWALL et al, 1992). Es más, las necesidades de calibración, técnicas multivariantes, optimización y trazabilidad son temas inexcusables que provocan trabajos a realizar en el laboratorio. Pero si los analistas sólo perciben las obligaciones de trabajar más, nunca participarán activamente, por lo cual será imprescindible una vigilancia muy cercana del trabajo.

Los mandos deben aceptar que los analistas no pueden hacerlo todo. Para lograr buenos resultados, una persona debe realizar una tarea cada vez: implementar sistemas o realizar tareas del trabajo diario. Tratar de simultanear ambas cosas conduce a frustraciones. Además, cuando este tipo de conflictos ocurren, se empuja a los trabajadores a abandonar la implementación de los nuevos sistemas y a cumplir el trabajo rutinario. Justo en ese momento aparece el disgusto y el enfado. Desde ese momento se tendrán reticencias al cambio.

A pesar de todo ello, vencer las resistencias de los trabajadores al cambio no es lo más difícil. Se ha hablado mucho de asistencia a cursos, a los cuales los trabajadores acuden con cierta ilusión. Esta es una buena vía para alcanzar la concienciación e implicación. Ahora bien, hay dos condiciones que deben considerarse para que los trabajadores asistan con agrado a los cursos y obtengan beneficios de los mismos:

- a.- Los trabajadores no deben estar resentidos por proyectos de cambio pasados que hubieran fracasado

- b.- Los cursos deben estar enfocados a problemas reales que pueden encontrar los trabajadores y deben tener la oportunidad de aplicar aquello que han aprendido. Los cursos "generales" ó "aptos para todos" son, a la larga, inútiles.

Toda esta discusión podría parecer trivial. ¿Entonces, por qué fallan tantos programas de formación? Analícese un caso real propuesto por W. Wiggernhorn (WIGGENHORN, 1991) y acaecido en Motorola. Programas de formación complejos y costosos fallaban sistemáticamente. Algunos se encontraban con las reticencias de los trabajadores para asistir a ellos; otros proporcionaban conocimientos inaplicables; otros tenían unos puntos de partida demasiado elevados para los conocimientos reales de los trabajadores por lo que éstos no podían entender qué es lo que se les estaba explicando. Se produjo fracaso tras fracaso hasta que la Dirección General se dió cuenta de que lo más importante era motivar a los trabajadores para que aprendiesen; para que sintiesen la necesidad de aprender. Ahora bien, como partían de un subconsciente de resistencia por los múltiples intentos fallidos, fue necesario aplicar la estrategia denominada del "guante de hierro". Esta consistía en dejar claro que un trabajo realizado deficientemente por una falta de entrenamiento o deseos de mejora sería considerada una falta grave y posible razón para el despido.

La actitud puede parecer drástica, pero como existía una fuerte resistencia previa, fue necesaria. El mundo empresarial no puede permitir la producción de productos defectuosos por negligencia o falta de interés en evitarla.

Cuando los trabajadores de Motorola decidieron que tenían que aprender, el presupuesto inicial de 35 millones de dólares para un programa de 5 años se convirtió en otro de 60 millones al año más un estimado de otros 60 millones en horas laborables empleadas en formación. Actualmente, Motorola ha fundado su propia Universidad y posee uno de los planes de formación más espectaculares del mundo a nivel empresarial.

Para Galgano (GALGANO, 1993) la formación debe comprender cinco áreas:

- 1.- Mejora de los conocimientos,
 - * libros de texto
 - * diapositivas
 - * visitas
 - * material específico
- 2.- Desarrollo de las capacidades,
 - * instrucciones
 - * ejercicios
 - * práctica
- 3.- Mejora de la moral,
 - * identificación del papel del trabajo
 - * dinámica del grupo

- 4.- Mejora de la creatividad,
 - * brainstorming
 - * simulación
- 5.- "People building" (construcción de la personalidad),
 - * círculos de calidad
 - * dinámica de grupo
 - * estadística básica para la mejora
 - * uso de buzones de sugerencias

3.4.- MOTIVACION DEL PERSONAL

3.4.1.- Alcanzar la motivación

De forma amplia, motivación es todo aquello que encamina a alguien a realizar una actividad. Esto suscita ya el primer gran problema y es que no todo el mundo se motiva por las mismas cosas. Motivación y Calidad son dos términos subjetivos. La diferencia entre un "jefe" y un "buen jefe" está en la capacidad de dirigir; de comunicarse, de motivar y de hacer cumplir los objetivos sin emplear la presión (GARFIELD, 1991).

Seguramente, trabajadores y mandos coinciden en un punto: la necesidad de motivación. Deberá recordarse aquí que es responsabilidad del mando prever las resistencias que pueden aparecer (p.e. empleando el brainstorming con sus subordinados). Juran (JURAN y GRUNA, 1993) plantea diversas ideas para evitar o reducir resistencias. Algunas de ellas están directamente relacionadas con esta discusión:

- 1.- *Planificar los cambios*: no introducir cambios hasta que se sepa aproximadamente cuál es el momento necesario para implementarlos; cómo y hasta qué punto se verá afectado el trabajo diario
- 2.- *Animar a la participación*: el personal debe estar representado en un "grupo para el cambio"; de lo contrario suelen aparecer resistencias
- 3.- *Actuar despacio (pero de forma continua)*: hay que dejar un tiempo para que la gente se acostumbre a los cambios y comprendan que son necesarios e inevitables.
- 4.- *Tratar educadamente a la gente*: las personas no son máquinas; diálogo, discusión y acuerdos son armas esenciales (aplicar el *quid pro quo*).

La motivación se verá afectada por gran cantidad de cuestiones colaterales: política de salarios, actitudes de las direcciones, distribución de las vacaciones, promociones, seguridad e higiene en el laboratorio, turnos duplicados, etc.

No puede haber motivación sin algún/os objetivo/s a cumplir. Consecuentemente, el primer punto en todo programa de formación es exponer la política de la compañía,

los problemas que se sufren y las soluciones potenciales (entre las cuales hay que incluir la Calidad y proyectos de tecnología de la información). Al final de los programas, deberían haberse inculcado varios conceptos:

- 1.- La necesidad de un cambio global
- 2.- El significado del trabajo de uno (satisfacción con el trabajo propio)
- 3.- Un firme deseo de mejora (y disponer de los medios para hacerlo)
- 4.- La ayuda de cada uno es necesaria (buscar actitudes cooperativas)
- 5.- Cada uno está convencido del cambio (cada persona convencida es un paso adelante)

El programa de formación no logrará todo eso en unas pocas sesiones de clases. Los programas deben enfocarse a medio plazo y siguiendo las directrices emanadas de cada departamento (incluso sugerencias de los implicados). Existen otras vías de aprendizaje, algunas de ellas son (GARFIELD, 1991):

- 1.- aportar información escrita (no grandes volúmenes)
- 2.- material audiovisual para las clases
- 3.- cursos breves organizados por casas comerciales, universidades, organizaciones profesionales, etc.
- 4.- congresos, conferencias, etc.
- 5.- visitas a otros centros para aprender técnicas, ver el funcionamiento de equipos, contrastar modos de organización, estrategias, etc.

Con respecto a los cursos destinados a las empresas, una sólo nota adicional, los profesores deben disponer no sólo de aptitudes científicas sino también de un mínimo nivel en cuanto a comunicación. Deben exponer ideas conceptuales y no entregar grandes volúmenes escritos. Como se ha indicado, « ... *la orientación y la formación deben de ser situaciones particulares, con una supervisión cercana ... de forma que el nuevo empleado aprenda correctamente y no desarrolle la idea de que nadie está interesado y que hacer el trabajo bien no es tan importante, a la postre ...* » (GARFIELD, 1991).

No hay solución universal a los problemas de la motivación del personal. De todas formas, la idea de hacer evoluciones paso a paso es bastante atractiva. Las grandes resistencias suelen aparecer cuando se introducen demasiados cambios a demasiados niveles y a demasiada velocidad. Es más razonable y efectivo marcarse objetivos razonables (aunque no demasiado fáciles) y, luego, alterar aquellas situaciones que más claramente conducen a respuestas satisfactorias y evidentes.

Aunque la vía "directores hacia empleados" ha sido considerada la más adecuada para la sensibilización gradual de las plantillas y lograr la concienciación acerca de la Calidad, la alternativa propuesta por Beer y Boath (BEER et al, 1990; BOATH y NICHOLSON, 1994) está siendo más aceptada y aplicada en la actualidad.

Tras la sensibilización de la Dirección General, ésta debe crear unos grupos de cambio (muy relacionados con los grupos de acción -task forces-) para comenzar a analizar y solucionar problemas. Esta actividad creará expectación entre el resto de la plantilla. Teniendo cuidado de elegir temas en los cuales los resultados sean "espectaculares", muchos trabajadores querrán entrar en tales grupos de trabajo. De esta forma, se logra una autoconcienciación y sentimiento de cambio desde dentro de ellos mismos. Seguirán siendo parte de una estructura jerárquica obsoleta pero guiada por una nueva filosofía de calidad. Empleando esta vía, los trabajadores se sentirán el verdadero motor del cambio. (ver Figura 4). Esta línea fue la seguida en la década de los 70 por Texas Instrument para desarrollar nuevas líneas de productos (HIDALGO, 1995).

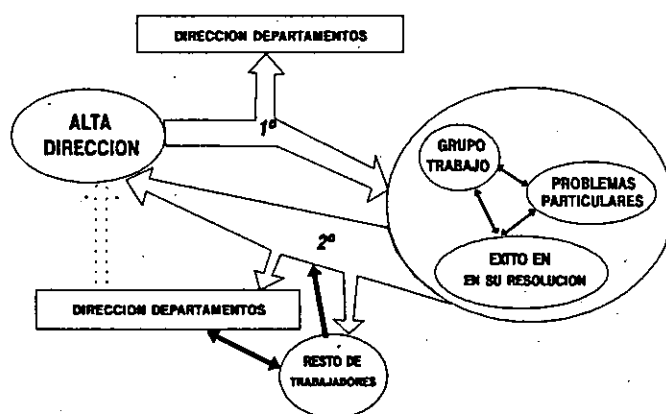


Figura 4: Relación bidireccional para implantar la filosofía de la Calidad

Esta concepción contradice las opiniones clásicas según las cuales los Círculos de Calidad se instaurarían después de haber implementado el sistema. La idea es combinar un sistema sólido de formación de los directivos (mandos) con otro del personal y aplicar diariamente los conceptos aprendidos y propuestos por los trabajadores. Así, todo el mundo está forzado a aceptar el cambio y a no oponer resistencia. Es muy importante que los líderes de estos grupos estén en contacto directo con la Dirección General para evitar resistencias ocasionadas por jefes de departamento y para no permitir sesgos en las actividades.

La idea es, pues, efectuar un doble cambio, desde el corazón de la compañía hacia la periferie y, a continuación, desde ésta hacia el corazón. El feed-back ganado ayudará en la solución de problemas (Figura 4). Esencialmente implica efectuar una renovación sin imponerla directamente.

3.4.2.- Redimensionamiento de la plantilla del laboratorio

Amén del trabajo que implica el SGC, es necesario adaptarse a las nuevas técnicas analíticas, las cuales suelen traer asociado un cambio del sistema de trabajo del laboratorio -algo que impondrá nuevas necesidades de formación. Aunque algunas industrias no tienen problemas en este aspecto, ya que es una etapa que habían abordado con anterioridad, no se puede decir lo mismo de las industrias petroquímicas y del refino. Estas se han embarcado desde hace unos 5 a 6 años en los procesos de automatización de los laboratorios.

Puede que la automatización ahorre trabajo manual, pero sólo en lo que a este concepto se refiere. De hecho, se incrementará la necesidad de estudios quimiométricos de todo tipo: optimización, diseño de experiencias, estudios de calibrados, límites de detección y cuantificación, calibraciones multivariantes y procesos alternativos, por no detenernos en la representatividad de la muestra o en los recipientes y su adecuación. Es claro, pues, que cambia el rol que tradicionalmente se había dado al laboratorio: de una labor esencialmente manual a una labor fundamentalmente técnica y de aportación de información allí donde se precise y en la forma que se precise. Para no perder la visión de conjunto, deberá recordarse a los analistas que son ellos quienes controlan los aparatos, no a la inversa. Los equipos deben ayudar al trabajo rutinario.

Todo ello desemboca en un punto ya comentado al hablar de sistemas LIMS y automáticos: no sobreestimar el potencial de la automatización del laboratorio. Tradicionalmente se ha venido empleando la automatización como una justificación para la reducción de plantilla de los laboratorios. Justamente cuando la experiencia acumulada y las necesidades de control y buen hacer son imprescindibles, el *know how* incalculable de los analistas experimentados se elimina vía reducción de personal.

Pero las consecuencias se están comenzando a pagar. Algunas industrias petroquímicas que realizaron drásticas reducciones de plantilla, se encuentran con que en la actualidad deben rehacer todo el laboratorio, con grandes inversiones y equipamientos (ANALYSIS EUROPA, 1994; MARTIN, 1994). Y es que si el laboratorio deja de ser un centro de buen funcionamiento, toda la capacidad de defensa y "saber" de la compañía se viene abajo. Podría subcontratarse la analítica pero, ¿a qué precio?, ¿con qué sensatez?, ¿a qué costos -indirectos y de pérdida de prestigio-?

En palabras de Dermot Martin, Editor actual de Analysis Europa, «... los químicos analíticos (por extensión, el laboratorio) deben estar implicados en los procesos de regulación para asegurar que la legislación no se desarrolla desde el prejuicio o la ignorancia, si no desde un buen entender las cosas ...». Mark Pownall, Editor de International Laboratory News (POWNALL, 1994) afirma «... si hubiese más científicos en las cúpulas directivas, los cortes en presupuestos de I+D y laboratorios se pensarían mucho más ...»

Un laboratorio que funcione correctamente debe poseer una plantilla lo suficientemente adecuada como para que todos los componentes puedan realizar su trabajo rutinario sin prisa y con la suficiente capacidad de tomar acciones de mejora y corrección. Esta es la única vía para instaurar un SGC que funcione de forma efectiva. No deberá olvidarse que a un laboratorio industrial llegan muchas muestras con el calificativo de "urgente". Nada hay más frustrante que sentir una exigencia para que se hagan bien las cosas y, luego, que ello no se permita. La calidad en el laboratorio implica trabajar con otro objetivo que con la urgencia. Tan sólo se puede lograr esto mediante un buen dimensionamiento de las plantillas pensando no sólo en el trabajo "planificado" sino en ese otro que siempre hay que hacer.

3.4.3.- Recompensas

Este es un tema fuertemente sensible donde sólo se puede hablar de la regla: diálogo y negociación.

La idea de recompensa que diversas personas pueden tener es muy diferente. Ahora bien, se ha encontrado que una recompensa general es el hecho de que el laboratorio vaya cumpliendo los objetivos de calidad, trabaje con mayor precisión, exactitud, menor número de repeticiones de análisis, menor número de equipos fuera de control, etc. Para los trabajadores es una recompensa el hecho de que su mando los defienda ante cargas de trabajo excesivas, reclamaciones acerca de seguridad e higiene, racionalización de los turnos de trabajo y horarios, peticiones de mejor equipamiento, etc.

Es claro que algunas situaciones implican negociar partidas económicas ya que p.e. los Círculos de Calidad o task forces requieren algunas horas de trabajo suplementario (a veces fuera del horario normal). Pero no es extraño que la partida económica se pueda combinar con mejoras en los turnos de vacaciones, diferentes redistribuciones de trabajo, promociones internas, ... La clave es que una gratificación no sólo es dinero (BLACK et al, 1988). Deberá hacerse hincapié en el hecho de que la participación es la lucha por mantener el puesto de trabajo de cada cual. A veces, basta con hacer llegar un reconocimiento público al interesado que ha resuelto un problema.

3.4.4.- Cooperación para la mejora

En teoría, a nadie se le deberían asignar misiones para las que no está cualificado o preparado. Este es un reto para la gestión de los mandos y los departamentos de personal (recursos humanos) ya que deben buscar la adaptación de las tareas a la persona (no a la inversa) (DE PRADO, 1995; GARCIA ECHEVARRIA, 1991). Según Saura (SAURA, 1995) «... los departamentos de formación de las empresas deben reorganizar sus planteamientos, funciones y estrategias. Se avecina una revolución de la mano de las nuevas tecnologías. Hay que establecer un plan de formación flexible y continuada que

pueda modificarse según las necesidades ...». Hay que buscar grupos de trabajo que aborden problemas o retos más que esperar la solución unipersonal. Cada vez más, un técnico puede abordar menos.

No es difícil deducir que tal tipo de actitudes conduce a la instauración de Círculos de Calidad. De hecho, si en algún lugar de la empresa hay *de facto* un Círculo de Calidad es en el laboratorio. ¿Por qué no estructurarlo y aprovecharlo al grado máximo? Lo que subyace tras esta propuesta es el hecho de que los analistas son quienes fácilmente pueden sugerir puntos de mejora o de mayor vigilancia gracias a su enorme experiencia en el trabajo diario. Seguramente muchas de estas propuestas son viables y fructíferas. Una vía para plantearlas es la técnica del brainstorming (DE PRADO, 1995).

De todas formas, debe recordarse que un Círculo de Calidad no comienza a dar sus frutos de forma inmediata, debe transcurrir un tiempo antes de que éste comience a funcionar continua y efectivamente.

Buena prueba de que el "factor humano" constituye un tema abierto y en permanente revisión es el hecho de que algunas de las debilidades del sistema japonés están relacionadas con él. Por ejemplo, ni las empresas ni las estructuras sociales, facilitan que las mujeres regresen a su puesto de trabajo tras haber dado a luz; tampoco permiten que extraños a la compañía u occidentales (incluso personas contratadas por la misma) accedan a puestos claves en las ejecutivas; etc. (REHFELD, 1990; MATIAS, 1994).

3.4.5.- Los sindicatos

Para lograr un éxito amplio, la calidad debe ser promocionada a nivel social y, en consecuencia, los sindicatos deben participar en el reto. Presumiblemente, esta nueva vocación revitalizará el papel de los sindicatos (HOERR, 1991) ya que los trabajadores encontrarán lógico y coherente participar y luchar por algo que, al final, es luchar por su puesto (SERIEYX, 1988).

En la actualidad, especialmente a partir de la firma del Acuerdo General sobre Aranceles y Comercio Global (GATT) y la ampliación de la Comunidad Europea, se habla demasiado de aumentos de la productividad, reducción de costos fijos (salarios), minimizar pérdidas, etc. pero muy poco de Calidad ni de Sistemas de Calidad y, ciertamente, esta no es una actitud inteligente.

Los sindicatos deben afrontar los nuevos tiempos y -dado que las necesidades básicas han sido cubiertas en gran medida- ampliar su campo de acción hacia la participación activa en el funcionamiento de las empresas (siguiendo el modelo japonés o algunos americanos). En algunas empresas, los sindicatos pertenecen ya al consejo de administración y se ven obligados a desarrollar sus propias capacidades técnicas para

proponer soluciones serias y válidas con el fin de mejorar el funcionamiento de la empresa (HOERR, 1991), de esta forma se evitan demagogias y discusiones inútiles. En esta línea se habla ya de la mundialización de los recursos humanos como una oportunidad competitiva (JOHNSTON, 1991).

Un papel fundamental que los sindicatos obvian en demasía son los temas de seguridad e higiene. Se conforman con exigir un "plus" económico por "riesgos" y ahí finalizan, en muchos casos, el tema. Esto está lejos de toda filosofía de Calidad o de búsqueda de las mejores condiciones de trabajo para sus representados de cara a evitar enfermedades agudas y/o crónicas.

Además, se pueden esgrimir argumentos puramente económicos. Si los laboratorios deben cumplir con los SGC o las buenas prácticas de laboratorio, una parte esencial de las mismas atañe a las instalaciones, temas de orden, higiene, limpieza y mantenimiento de equipos, salud de los analistas (industria farmaceutica), etc. los cuales afectan a la calidad de los resultados analíticos (GARFIELD, 1991). En relación con los círculos de calidad, los sindicatos deben ponerse de acuerdo acerca de cómo negociar las participaciones y recompensas de los trabajadores que estén incluidos en ellos o participen en los diferentes grupos de trabajo. No se trata de un tema sencillo.

Afortunadamente, estos planteamientos se están abriendo camino en la mentalidad empresarial y, en España, se han establecido varios hitos importantes (JURADO, 1994; OTERO, 1994):

- 1.- El "Acuerdo Nacional de Formación Continua" (ANFC) mediante un acuerdo entre los sindicatos CC.OO, UGT, CIG y las organizaciones empresariales CEOE y CEPYME (Diciembre, 1992)
- 2.- Un acuerdo tripartito entre las organizaciones anteriores y la Administración central
- 3.- La financiación se realizará vía un porcentaje de la cuota de Formación Profesional que se retiene mediante el I.R.P.F.; en 1993, un 0.1% de esa cuota; en 1994, un 0.2%; en 1995, un 0.25%; en 1996, un 0.3% (unos 55400 millones de pts en el 1996)

El problema existente en cuanto a planes de formación debido al tejido estructural de PYMES, se trata de resolver mediante planes sectoriales o territoriales. Se ha pasado de 747 planes financiados en 1993 a 1099 en 1994 (primera convocatoria). Estos datos da idea clara de la sensibilidad de los trabajadores (y algunos empresarios, aproximadamente un 30%) en el tema de la formación y el compromiso.

El horizonte, no obstante, obliga a una fuerte reconversión de los principios de funcionamiento de los sindicatos. Así, treinta multinacionales disponen ya de comités de

empresa intereuropeos (ROBLA, 1994).

4.- SEGURIDAD E HIGIENE EN EL LABORATORIO ANALITICO

Sin abandonar el factor humano, hay dos temas fundamentales que no pueden ser obviados cuando se aborda un SGC en el laboratorio analítico:

- 1.- La seguridad e higiene de los que en él trabajan y
- 2.- El diseño de las instalaciones

Ambos tienen el suficiente cuerpo de doctrina como para realizar estudios mucho más amplios y, por supuesto, Tesis Doctorales específicas. En consecuencia, en esta Memoria tan sólo se pretende abordar unas mínimas consideraciones y destacar la necesidad de tomarlos en cuenta en todo Sistema de Calidad. En el presente epígrafe se aborda el primer tópico, quedando para el punto 5, el segundo.

En cuanto al tema de seguridad e higiene, no está contemplado como tal de forma directa en las guías aplicables de calidad (series ISO 9000 y EN 45000). Ahora bien, es claro que el criterio analítico y la filosofía emanada del concepto de calidad que se trata de estudiar a lo largo de esta Memoria, sí plantean esta exigencia. No en vano, las guías GLP (DIRECTIVA CEE, 1990; DIRECTIVA CEE, 1988) sí consideran la higiene del trabajador como un punto a vigilar.

El nexo entre seguridad e higiene, Garantía de Calidad y productividad está claro. La pérdida de un empleado por lesión o enfermedad alterará el flujo normal de trabajo, creando una situación anómala que podría perjudicar la calidad del resultado analítico. A pesar de que en un laboratorio industrial existe rotación entre los trabajadores por los diferentes puestos, no cabe duda de que la especialización y mayor experiencia en un conjunto de técnicas también es frecuente (y necesaria). En una visión macroeconómica, Salleras (SALLERAS, 1990) plantea el binomio enfermedad-pérdida económica para el Sistema Social.

San Martín (SAN MARTIN, 1989) pone de manifiesto que los problemas ligados a la fatiga física y muscular están, a grandes rasgos, en recesión. No obstante, los problemas ligados al cansancio psicosensorial, atención, vigilancia y facultades intelectuales son, cada vez más, fuentes de riesgo. En los gabinetes de Higiene y Seguridad en el trabajo se habla del concepto denominado "ergonomía" que extiende el concepto de enfermedad profesional clásica a las más diversas actividades (violinistas, secretariado, etc.). Este término pretende buscar la mejor forma en la cual se realizarán más cómoda, segura y fácilmente las tareas en el puesto de trabajo.

Antes de realizar consideraciones técnicas, resultan obligadas unas reflexiones de partida en torno a este tema:

1.- los sindicatos están sensibilizados pero su actitud resulta paradójica ya que muchas veces se reclaman complementos salariales en lugar de medidas efectivas de mejora de la higiene y seguridad.

2.- los trabajadores de la industria química están muy familiarizados con términos tales como "ácido corrosivo", "sosa cáustica", "reacción", "precaución", etc. Este permanente contacto ocasiona una gran relajación en las precauciones esenciales. Con frecuencia son reacios a emplear medidas de protección personal (MARTINEZ CALATAYUD, 1989a).

3.- En este tema, la cultura del país juega un papel decisivo. La experiencia personal ha permitido comparar laboratorios (de investigación universitaria) en Suecia y España. En el primer país, hay sistemas de recogida selectiva de residuos sólidos; en algunos casos de líquidos; medidas de protección pasiva (duchas, lavajos, luces de emergencia, alarmas, sistemas de control, etc.); prácticas anti-incendio periódicas, etc. En EEUU, los métodos ASTM de análisis dedican un apartado especial a describir los riesgos asociados al manejo de los productos y equipos que pueden presentar y mencionan como evitarlos.

4.- La mentalización de titulados superiores y analistas es crucial. Si en las discusiones anteriores en este Capítulo se hablaba de motivación y participación activa, ahora debe hablarse de inculcar sentido común que se puede resumir en "la salud no se compensa con complementos ni dejadez". Hay que realizar actividades de mentalización.

5.- A pesar de que la protección contra el tóxico es una medida necesaria, los químico-analíticos deben replantearse sus filosofías de trabajo. El fin debe ser la búsqueda de nuevos métodos analíticos que sean no sólo mejores y más rápidos sino "benévolos" con el medioambiente. La idea es reducir al mínimo el manejo de reactivos y la generación de residuos (KINGSTON, 1989; DE LA GUARDIA y RUZICKA, 1995). En esta línea, destacar el conjunto de artículos que la prestigiosa revista *The Analyst* ha publicado bajo el lema "*Clean Analytical Methods*" (DE LA GUARDIA et al, 1995; PRAMAURO et al, 1995; YANG y BAUMANN, 1995; ANDRADE et al, 1995; SAN ANDRÉS et al, 1995)

4.1.- MARCO LEGISLATIVO

Las competencias legislativas en España en temas de seguridad e higiene están bastante repartidas. El organismo principal es el Ministerio de Sanidad a través del Instituto Nacional de la Salud -INSALUD-, el cual reúne las competencias sobre (SAN

MARTIN, 1989):

- * Instituto Nacional de Medicina y Seguridad en el Trabajo
- * Escuela de Medicina del Trabajo
- * Clínica de Enfermedades Profesionales
- * Servicios Médicos de Empresa
- * Institutos Territoriales de Higiene y Seguridad en el Trabajo

Además, disponen de autoridad (BULTÓ, 1993):

- * Comunidad Europea
- * Ratificación de Convenios Internacionales
- * Comunidades Autónomas
- * Ayuntamientos
- * Convenios Nacionales, interprovinciales, provinciales o de empresa
- * legislación de Medio Ambiente, en general

La legislación aplicable es, pues, amplísima y se centra en:

- * Directivas y Reglamentos CE
- * Reales Decretos
- * Leyes
- * Ordenes Ministeriales
- * Ratificación de Convenios Internacionales
- * Legislación de las Comunidades Autónomas
- * Normas técnicas complementarias
- * Boletín oficial de la provincia
- * Reglamentos municipales

de ahí, que en esta Memoria no se haga una presentación exhaustiva. En algunas de las referencias citadas se pueden encontrar recopilaciones sectoriales. Tan sólo destacar los Decretos de 26.7.1957 (M. Trab., BB.OO.E 26.8., rect 5.9.1957) (citado en BULTÓ, 1993), pionero en fijar trabajos peligrosos para mujeres y varones menores y el conocido como Decreto RAMINP, Decreto 2416/1961, de 30 de Noviembre, por el que se aprueba el Reglamento de Actividades Molestas, Insalubres, Nocivas y Peligrosas (TECNOS, 1992). A pesar de su "edad", ambos son de plena aplicación.

Que la legislación se incrementa diariamente, está fuera de discusión, especialmente desde la unión de España a la CE. Ahora bien, la polémica suele ser, también, frecuente. Así, desde diversos frentes se ha discutido acerca del retraso que lleva España en la transposición de la Directiva Marco de Seguridad 89/391/CEE y Directivas específicas (GONZALEZ, 1993; BULTÓ, 1993).

De estas notas, se puede deducir la dificultad de estar al corriente de toda la

legislación aplicable así como clasificarla por campos de aplicación. Para evitar este problema existen dos vías de actuación:

- 1.- Las grandes empresas disponen de un Departamento de Seguridad en el cual suelen estar englobadas las competencias de Seguridad e Higiene
- 2.- Las PYMES -donde este departamento no suele estar presente- y/o trabajadores pueden acudir a un PIC (Punto de Información de la Comunidad Europea, frecuentemente ubicados en las Cámaras de Comercio) o bien a los Institutos Territoriales de Higiene y Seguridad. En los Institutos se puede encontrar la revista "*Salud y Trabajo. Revista del Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo*" (publicada por el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo) la cual recoge estudios de las directivas, recomendaciones de higiene y seguridad, análisis de situaciones reales, etc.

4.2.- NOCIONES TECNICAS

Como punto de partida, acudir a la cita clásica «... *toda sustancia es un veneno ... la diferencia entre medicina y veneno es la dosis* ...» (CASSARET y DOULL, 1980). Resulta demasiado evidente que un laboratorio analítico de la industria química maneja sustancias tóxicas (xenobióticos) que pueden presentar consecuencias agudas y/o crónicas. Además, deben considerarse posibles compuestos secundarios que resulten de reacciones, evaporaciones, digestiones de muestras, etc.

Otro factor que contribuye a complicar la discusión es que los individuos no reaccionan de igual manera a los contaminantes, incluso ante la misma situación (FABRE y TRUHAUT, 1977; CASSARET y DOULL, 1980; GOMEZ GONZALEZ, 1986). En las respuestas biológicas influyen una serie de factores intrínsecos no medibles tales como edad, sexo, código genético, alimentación, capacidad de desintoxicación del cuerpo, etc. Otros sí son medibles: exposición al tóxico, grado de seguridad del laboratorio, hábitos de trabajo, etc.

Existe otro factor que se comenta en los ambientes técnicos relacionados con la toxicología, y éste es el hecho de cómo afectan los hábitos externos al trabajo (fobias, alimentación, alcohol, drogadicción, tabaquismo, etc.), no es fácil de considerar pero sí es obligado su recordatorio aquí.

El parámetro clave que hay que manejar en Seguridad e Higiene es el TLV (Threshold Limit Value ó valor límite umbral) que representa la concentración de analito en aire (promediada a 8 horas de exposición/día) por debajo de la cual no es probable que se produzca daño. Hay listas donde se relacionan sustancias y TLV asociados aunque se nota la falta de compuestos (especialmente metales y nuevas sustancias) (GOMEZ GONZALEZ, 1986). Aunque estos valores son útiles y han representado un gran avance

en el estudio de la toxicología laboral, se ha propuesto el término BLV (TORRES, 1987) que es la expresión numérica de un parámetro biológico en relación con la incidencia de un xenobiótico sobre el organismo. De esta forma, las principales ventajas que introduce la idea del control biológico en la evaluación de las exposiciones laborales, pueden resumirse en que el trabajador actúa como colector y registrador de su propia exposición (el TLV, sólo hace referencia a lo que hay en el aire del medio ambiente laboral). Se podrá así:

- 1.- Evaluar la exposición total al tóxico, independientemente de dónde éste se halle.
- 2.- Poner de manifiesto el metabolismo propio del trabajador
- 3.- Evaluar si la actividad física de cada trabajador influye en la absorción y/o respuesta ante el xenobiótico
- 4.- Conocer con mayor realidad la dosis absorbida del tóxico ya que con él se evalúa la respuesta integrada del organismo a los niveles y tiempos de exposición

Obviamente, lo ideal sería establecer una correlación entre los TLV y los BLV.

Surge, de esta forma, una preocupación por las vías de penetración de los xenobióticos en el organismo (CASSARET y DOULL, 1980; MARTINEZ, 1989a):

- 1) Ingestión (no muy frecuente, especialmente, evitando pipetear con la boca)
- 2) Absorción a través de la piel
- 3) Inyección subcutánea (poco probable excepto heridas)
- 4) Inhalación.

A efectos prácticos, se observa como hay que prestar especial atención a las vías 2) y 4).

Para evitar los problemas relativos a la inhalación (gases asfixiantes, gases irritantes, vapores metálicos, polvos) es necesario trabajar en vitrinas de extracción con buen tiro y sistemas de seguridad (motores anti-explosión y enchufes anti-chispa) (GARFIELD, 1993). Cuando, a pesar de ello permanezca el riesgo, se hace necesario el uso de máscaras (GARCIA LOPEZ, 1993). Algo análogo también se puede decir para la protección de los ojos.

En lo que se refiere a la protección respecto al contacto piel-xenobiótico, hay que mentalizarse para emplear guantes, preferiblemente de tipo desechable y buscando siempre el material que mejor proteja de las diferentes sustancias que se manipulan (GARCIA LOPEZ, 1993; MARTINEZ CALATAYUD, 1989b).

Sin duda, las batas y/o buzos de trabajo siguen siendo medios eficaces para

disponer de una primera barrera de protección. La única precaución es mantenerlas abrochadas para evitar enganches y accidentes.

Lo cierto, y esto hay que recalcarlo, es que la posibilidad de accidente/ incidente siempre está presente en los laboratorios analíticos. Las causas posibles son fácilmente imaginables y cabe destacar aquí unas referencias acerca de:

- Productos corrosivos (GARCIA LOPEZ, 1993)
- Productos químicos en general (MARTINEZ CALATAYUD, 1989a)
- Compuestos de Hg y P (BERMEJO, 1985; BERMEJO, 1987)
- Residuos peligrosos del laboratorio (MARTINEZ y RUS, 1994a; MARTINEZ y RUS, 1995)
- Material de vidrio (MARTINEZ CALATAYUD, 1989c)
- Botellas de gases (MARTINEZ CALATAYUD, 1989c; GARFIELD, 1993)
- Preparación de muestras (GARFIELD, 1993; GARCIA LOPEZ, 1993)
- Radiaciones ionizantes (MARTINEZ y RUS, 1994b)
- Radiaciones no ionizantes (MARTINEZ y RUS, 1992a)
- Maquinaria diversa (MARTINEZ CALATAYUD, 1989a)
- Temperaturas (MARTINEZ y RUS, 1992b)
- Disolventes orgánicos (RAMOS, 1993)

La enumeración no es exhaustiva y, en todo caso, habrá que tener en cuenta la actividad del laboratorio así como las muestras, reactivos y equipos que se manipulan. Lo cierto es que no hay que implantar una histeria colectiva pero sí mentalizar acerca de que no se está trabajando con productos inócuos.

4.3.- LA CLAVE: PREVENCIÓN

No se pretende ser alarmista, de hecho son pocos los accidentes con consecuencias funestas en los laboratorios, lo cual revela que los trabajadores no son demasiado descuidados y que se trabaja bastante bien a pesar de las enormes carencias en este campo. La palabra clave es prevención.

Puede afirmarse que con unos buenos hábitos de trabajo y un cierto cuidado inconsciente se evitarán la mayoría de accidentes. Ahora bien, el número de incidentes sí es grande y éstos deben servir para reflexionar y buscar los puntos de mejora. No de forma aleatoria y a impulsos sino mediante discusión seria y documentada (GUARDINO, 1994a) de cada problema particular. Lo negativo es dejar pasar el incidente ya que así se demostraría que la seguridad no importa.

Como prevención también pueden clasificarse las diferentes formas de aprendizaje (seminarios, cursos, instrucciones de los cuerpos de bomberos, protección civil, cruz roja, etc.). En las empresas petrolíferas, el tema de la seguridad es fundamental y los

programas de seguridad del laboratorio suelen integrarse en la seguridad del complejo realizándose prácticas anti-incendio, apagado de fuegos, etc. Las inspecciones llevadas a cabo por los cuerpos técnicos del INSALUD son una excelente medida de mejora de las condiciones.

La prevención no sólo es adiestrar al personal sino que los laboratorios deben contar con medidas pasivas de seguridad: lavajos y duchas son un mínimo irreductible; pero también, alarmas de incendio automáticas, puertas de fácil apertura, habitaciones especiales para reactivos, extintores suficientes y adecuados al posible fuego. Las precauciones más sencillas suelen ser muy eficaces y entre ellas se deben citar: no beber o comer en el laboratorio; no fumar bajo ningún concepto; actitud seria; uso de guantes vitrinas de gases no empleadas como almacén de botellas; batas; protectores faciales, etc.

Guardino (GUARDINO, 1994b) plantea una muy interesante *"Encuesta de Autovaloración de riesgos en laboratorios"*. En 105 preguntas tipo test (sí, no, no sabe) revisa las precauciones básicas que deberíamos tener en nuestros laboratorios. La opinión de quién esto escribe es que las respuestas hacen recapacitar muy seriamente acerca de las situaciones que todos conocemos a muy diferentes planos de trabajo.

5.- DISEÑO DE LOS LABORATORIOS

Un apartado de los SGC y Buenas Prácticas de Laboratorio sobre el que suele existir un amplio consenso es en la idoneidad de las instalaciones. Resulta indiscutible que el trabajo del laboratorio requiere una infraestructura adecuada a sus necesidades. El diseño del laboratorio cobra así importancia ya que éste deberá considerar la localización más adecuada, las condiciones ambientales y las normas de seguridad.

Resulta obvio que no se puede dar una "lista mágica" (BLACK, 1988) que defina todas las instalaciones y equipamiento que pueden ser necesarias en un laboratorio. Habrá que considerar los requerimientos particulares de cada uno. No será lo mismo un laboratorio de control rutinario a pie de producción (Química Analítica de Procesos) que otro dedicado a trabajos con materiales radiológicos. No obstante, sí se puede (y se debe) dar una visión de la situación general a la que podríamos enfrentarnos para, de acuerdo con los condicionantes particulares, afrontar una solución satisfactoria. Se ha constatado que un buen diseño del laboratorio coadyuda en la actitud y respuesta del personal (GARFIELD, 1991) y es determinante en la auditoría (técnica) de un sistema de calidad [de acuerdo con el punto 4.11 de la guía ISO 9002 (ISO, 1994) y el punto 5.3 de la más específica de RELE (RELE, 1994)].

5.1.- ASPECTO GENERAL

La primera impresión que se recibe de un laboratorio es su limpieza, orden y distribución. En cuanto a la primera, hay que evitar que toda la suciedad y vapores que se generan en el proceso e instalaciones fabriles lleguen a afectar los sistemas ópticos y/o inicien fenómenos de corrosión que aceleren los que ya existen, de hecho, en el ambiente del laboratorio.

Se trata, por tanto, de algo más que una mera impresión subjetiva de limpieza. Un equipo que soporte una capa apreciable de polvillo o suciedad indica que algo está fallando en el proceso de Calidad. Pero lo peor es que las ópticas de los equipos pueden verse afectadas, muy especialmente si éstas son de una cierta antigüedad o no disponen de un filtro a la entrada del ventilador de refrigeración interna. Algo similar cabe decir para los vapores o gases que puedan entrar al laboratorio desde el exterior. Sin duda, los efectos son muy diferentes según los diversos ambientes fabriles; desde una industria cementera, a una de cloro-sosa o a una alimenaria. Cada una tiene sus propios problemas que deben ser considerados. La forma más sencilla y eficaz de evitar estos efectos es trabajar en sobrepresión.

La limpieza, por otra parte, contribuye a la disminución de accidentes e incidentes laborales por resbalones, quemaduras, abrasiones, etc.

En cuanto al orden y distribución de los reactivos, muestras y disoluciones, su correcto mantenimiento por todos los implicados es fundamental en un laboratorio industrial. De no existir ésta, los diferentes turnos de trabajo y puestos rotatorios pueden sufrir verdaderos quebraderos de cabeza para desempeñar su labor. El orden contribuirá a reducir errores groseros y que son fácilmente imaginables. En este capítulo merece especial atención el etiquetado de las botellas empleadas tanto para muestras como para reactivos y disoluciones. El criterio aceptado es que una botella no etiquetada debe eliminarse (GARFIELD, 1991).

Por regla general, en las estanterías de trabajo o en las mesas sólo deben estar los productos de uso más cotidiano y en los armarios o estanterías de almacenaje aquellos más raramente empleados. Algo similar cabe decir para el material de vidrio, porcelana, etc.

Estas reglas tan elementales son muy efectivas incluso para evitar costos innecesarios como disponer de varios recipientes de un mismo producto por "no saber donde estaba el otro". Análogamente, son un medio de ganar espacio útil en el siempre pequeño laboratorio.

5.2.- INSTALACIONES

Lo ideal, es disponer de un edificio independiente aunque próximo a la planta de fabricación que se haya diseñado desde un principio como laboratorio. Por desgracia, esto raramente es el caso, con lo cual cada uno deberá adaptarse a lo que dispone. Ahora bien, hay una serie de puntos que, inexcusablemente, deben considerarse (GARFIELD, 1991; BLACK, 1988). Algunos de ellos son los que siguen:

1.- Ruido y vibraciones:

Dejando de lado el stress acústico que hace inviable la concentración en el trabajo, debe disponerse de instalaciones exentas de vibraciones que impidan el trabajo con instrumental analítico. Si se está obligado a disponer de instalaciones demasiado próximas a los focos de vibración, habrá que pensar en disponer de pantallas acústicas o pilones de hormigón (GUARDINO et al, 1994a).

2.- Agua y electricidad:

Temas ambos que parecen triviales pero que resultan convertirse en los graves problemas del acontecer diario.

En cuanto al agua, lo idóneo es disponer de una línea de agua caliente y otra de agua fría. En cualquier caso, las tuberías nunca deben pasar por el techo y menos aún sobre los equipos de medida situados sobre las mesas de trabajo (GARFIELD, 1991). Si hay que instalar tuberías de agua, deberá buscarse una zona neutra para su paso; p.e. por el pasillo o en un tramo donde no se coloquen equipos. Se prefieren conducciones de materiales plásticos a las metálicas.

En lo que se refiere a electricidad, el problema suele ser acusado. El comentario general es que no hay enchufes o son claramente insuficientes con lo que se acude a las regletas de expansión y, así, se incrementan los riesgos no ya de malfuncionamiento, sino de acumulación de cargas estáticas y de incendio por contactos, chispas, etc. Debe considerarse también la dificultad de reparaciones entre los "*mare magnum*" de cables situados tras los equipos, en palabras de McDowall (McDOWALL, 1994...) se crean "bloques de espaguetis". Actualmente hay que saber que este riesgo hay que evitarlo. En el mercado hay sistemas de enchufes móviles en correderas (aunque algo caros) y muchos tipos de enchufes múltiples.

Este problema es, si cabe, mucho más pronunciado desde el uso rutinario de los ordenadores. La "multi-conexión" provoca que salten los sistemas de protección contra sobrecargas y se pierda información del análisis en curso, del disco duro del PC y/o se estropeen los aparatos.

También hay que hablar de la estabilidad de la corriente eléctrica de suministro.

Si se toma un voltímetro y se controlan los valores de la corriente durante unos minutos podrán verse las subidas y bajadas que padecen los instrumentos. Si no son excesivamente acusadas, los equipos son capaces de soportarlas con los pequeños estabilizadores que poseen. Pero, en algunos casos, es necesario instalar un transformador/estabilizador en la línea de entrada del laboratorio. El problema se agudiza si estas oscilaciones están acompañadas de pérdidas de energía, las cuales suelen causar verdaderos caos en los instrumentos, a quienes trabajan con ellos y a los gerentes que deben negociar las reparaciones (con máxima urgencia y mayores costos).

Suelen ser de gran ayuda los estabilizadores modulares que hay en el mercado (conocidos como UPS) pero tienen el problema de su alto costo. Si el laboratorio está asociado a una instalación mayor, hay que pensar seriamente en un sistema eléctrico auxiliar.

3.- Detección de incendios y primeros auxilios

La existencia de un botiquín de primeros auxilios es perentoria y no se puede carecer de él (GARFIELD, 1991; GARCIA LOPEZ, 1993).

Deberán instalarse detectores de humos, alarmas automáticas, iluminación de emergencia, duchas y lavaojos (MARTINEZ CALATAYUD, 1989b; GUARDINO y GADEA, 1994), extintores (controlados periódicamente y en lugares visibles), puertas para incendio, rociadores automáticos, etc.

La idea fundamental es estar prevenidos contra las eventualidades menores y también contra las de mayor consideración. Afortunadamente, cada vez más, trabajadores y arquitectos se conciencian de que un laboratorio analítico debe ser un área de seguridad de características especiales.

4.- Otros

Deben instalarse campanas extractoras en número suficiente (no usarlas como almacén), instalaciones aisladas para almacenamiento de reactivos, zona especial para gases comprimidos, un cuarto para comer y descansar, zonas de duchas y/o higiene personal, etc. En busca de un ambiente cómodo de trabajo, se ha llegado incluso a discutir acerca de los colores más favorables en suelos y paredes (GUARDINO et al, 1994).

5.3.- LABORATORIO MODULAR

Un laboratorio no es una instalación estable sino que suele incrementar su trabajo, incluso hasta el doble en un período de cinco años (GUARDINO et al, 1994). Ello quiere decir que al diseñarlo (reformarlo) hay que recordar las posibilidades de expansión.

La pregunta que surge es ¿cómo distribuir y organizar la instalación? Y su respuesta suscita más pasión de la que se podría pensar. Así, McDowall (McDOWALL, 1994c) indica que la organización del laboratorio no ha cambiado mucho desde las primeras eras de la química y ésta se basaba en los llamados bancos de trabajo "isla" ó "península". Este ha sido un diseño útil mientras no se habían desarrollado los robots ni gran parte de la instrumentación. Incluso hoy puede ser adecuado para los laboratorios docentes. Ahora bien, puede distar mucho de ser idóneo para el trabajo rutinario industrial o basado en equipos complejos ya que ¿cuál es la movilidad de las bancadas?, ¿aceptan modificaciones?, ¿son de tamaño adecuado?, ¿está todo al alcance del trabajador o hay zonas muertas?, ¿son lo suficientemente anchas y adaptables como para colocar un robot con todas sus necesidades? Las respuestas suelen ser negativas.

La primera premisa para diseñar (modificar) un laboratorio es que su director establezca una línea de diálogo con el arquitecto y/o ingeniero. Ellos pueden tener sus normas y guías de construcción, pero distan mucho de conocer las necesidades y requisitos de un laboratorio. De ahí el papel esencial y determinante que juega la dirección en las etapas de discusión y formalización de necesidades.

Resulta, así, que el diseño (reforma) es responsabilidad directa de la Dirección (del laboratorio y General). Con este punto de partida, deben plantearse las necesidades que se quieren solucionar. Obviamente, no se darán indicaciones en cuanto a la construcción, pero sí en cuanto a la organización del que será nuestro espacio de trabajo. A pesar de las limitaciones que siempre existen, debe buscarse una solución de compromiso.

¿Cuál es, en consecuencia, la pauta de diseño a seguir? La idea clave no ha variado mucho en los últimos años. Ya en 1967, Mellon (MELLON, 1967) proponía la idea de flexibilidad y de establecer módulos de trabajo.

El módulo puede entenderse como la unidad básica de trabajo del laboratorio. En uno de tipo docente es relativamente sencillo (p.e. un banco "isla" o un banco "península") pero no tanto para uno industrial.

Hasta recientemente, se ha mantenido una estructuración basada en la distribución del laboratorio según instrumentación analítica. Esta organización tomaba la premisa fundamental de la máxima amortización de equipamiento así como un cierto cuidado de las condiciones ambientales. En aproximación general, ésto es lo que todos hemos experimentado en los niveles académicos y ahí la justificación es plena ya que no existe motivación de rentabilidad (aunque hoy se aprecia un cambio de actitudes).

Ahora bien, la pregunta clave es si esta distribución tiene la misma justificación en la industria. En esencia, en la industria se descubre la existencia de una diferencia clave que reside en la presencia de una "sala general". En muchas instalaciones existe una zona de trabajo en la cual se realiza un gran número de tareas (despieze del alimento,

análisis de variables comunes a diversos productos, tratamiento de las briquetas de hormigón, etc.) dejando para áreas más específicas otros análisis no tan rutinarios o más específicos.

Se trata de una distribución en la cual la sala general ocupa una zona central y en su entorno se dispersan pequeñas salas de espectrofotometría, cromatografía, rayos X, etc. Es una solución que puede ser buena en muchos casos tras el estudio de cada problema particular.

Recientemente, se ha dado a conocer una experiencia basada en una concepción distinta aunque basada en la idea de flexibilidad. En lugar de hablar de módulos, se abordan "*Células de trabajo*" (FURROW, 1994; FURROW, 1995).

Las células de trabajo presentan dos objetivos fundamentales:

- a.- Enfocar la actividad del laboratorio a las necesidades del cliente
- b.- Rediseñar el proceso que sufre la muestra en el laboratorio

Con el diseño basado en la distribución por equipos instrumentales se observa el problema de que una misma muestra debe ser transportada a y analizada por diferentes áreas de trabajo y por distintas personas con la consiguiente pérdida de rapidez y "dispersión de responsabilidades". Cuando sucede esto último, de alguna forma, lo que se hace es anteponer las necesidades y forma de trabajo del laboratorio a las del cliente.

Pero, reflexiónese sobre lo que busca el cliente del laboratorio. Desde luego que sus muestras sean analizadas con la máxima rapidez (necesita información) pero también tener a alguien encargado/s de atenderle. Especialmente, los clientes internos prefieren conocer las personas para poder hablar con ellas acerca de los resultados, problemas vistos, urgencias, prioridades, etc.

Furrow hace un estudio extenso de las ventajas (FURROW, 1994) e inconvenientes (FURROW, 1995). Se considera de interés destacar algunas ideas:

- 1.- La organización por células de trabajo está inmersa en un programa de Calidad Total y orientada a la satisfacción del cliente.
- 2.- Las células de trabajo más recientes han sido ideadas y diseñadas por los propios trabajadores.
- 3.- Cada célula está preparada para analizar completamente un tipo de muestra (o en la mayor extensión posible), de esta forma el énfasis se pone en solucionar los problemas globales, no el particular (se lograron reducciones en el tiempo de demora desde dos semanas a dos días). El primer objetivo no es la amortización y máxima utilización de equipos

(excepto los más caros).

- 4.- Cada célula es un "mini-laboratorio" con su propio personal especializado. Se ha comprobado un gran aumento de la productividad, mejoras en la precisión y exactitud así como una mayor motivación del personal (se comprueba la necesidad del trabajo personal).
- 5.- Las ideas se han aplicado desde el 1986 en una cadena de laboratorios industriales que son de reconocido prestigio internacional (Elli Lilly, EEUU).
- 6.- En mi opinión, la adaptación de las células de trabajo a una refinería puede ser inmediata y con resultados predeciblemente comparables ya que los productos obedecen a diferentes ensayos (salvo algunas excepciones) y diferentes clientes (sobre todo, internos).

6.- CONCLUSIONES

- 1.- El factor humano se ha revelado como el arma crucial a la hora de buscar ventajas competitivas en las empresas así como para lograr una correcta implantación de los Programas de Calidad.
- 2.- El liderazgo e implicación de la Alta Dirección (también de la cadena jerárquica) debe ser el punto de partida para un cambio radical en los estilos de mando de toda la cadena de jerarquías. Deben buscarse actitudes de liderazgo, diálogo y motivación.
- 3.- Sólo a través de la implicación de la plantilla mediante participación activa, auto-responsabilidad, brainstorming y círculos de calidad se puede alcanzar un Sistema de Calidad satisfactorio y que no exija un ambiente de vigilancia.
- 4.- Las resistencias al cambio deben evitarse. Una de las formas más efectivas es mediante la formación tanto de mandos y directivos como del personal. Es necesario permitir la aplicación de las nuevas ideas y conceptos. Debe recordarse que la motivación no sólo se alcanza mediante recompensas económicas.
- 5.- La Seguridad e Higiene en los laboratorios es un aspecto a cuidar ya que representa una "cara visible" de todo el Sistema de Aseguramiento de la Calidad. No sólo es algo irrenunciable para todo trabajador sino que se ha demostrado que contribuye a incrementar la productividad.
- 6.- El diseño del laboratorio repercute en gran medida en cómo se realiza el trabajo. Actualmente, se tiende a la organización por células de trabajo que permitan orientar al laboratorio a las necesidades del cliente. El diseño está íntimamente ligado a los temas de Seguridad e Higiene

7.- BIBLIOGRAFIA

ANALYSIS EUROPA, (1994), Editorial, October, 17-18

ANDRADE, J.M.; PRADA, D.; MUNIATEGUI, S.; GOMEZ, B.; PAN, M., (1992), *Química Analítica*, 11(3), 275-291

ANDRADE, J.M.; PRADA, D.; MUNIATEGUI, S.; GOMEZ, B.; PAN, M., (1993), *Laboratory Information Management System (Chem. Intell. Lab. Syst.)*, 21, 35-49

ANDRADE, J.M., PRADA, D.; MUNIATEGUI, S.; FIRPO, G., (1994), *Laboratory Information Management System (Chem. Intell. Lab. Syst.)*, 26, 13-26

ANDRADE, J.M.; MUNIATEGUI, S.; LOPEZ, P.; PRADA, D., (1995), *The Analyst*, 120(2), 249-253

ANDRADE, J.M. y McDOWALL, R.D., (1995), *Laboratory Information Management System (Chem. Intell. Lab. Syst.)* pendiente de publicación

ARGYRIS, C., (1991), *Harvard-Deusto Business Review*, 4º Trimestre, 51-63

BEER, M., EISENSTAT, R.A., SPECTOR, B., (1990), *Harvard Business Review*, 4º Trimestre, 78-89

BERMEJO PATIÑO, M.R., (1985), *Galicia Química*, 3er. Trimestre, 4-6

BERMEJO PATIÑO, M.R., (1987), *Galicia Química*, Septiembre-Diciembre, 17-18

BIRD, F.E. y GERMAIN, G.L., (1986), *Practical Loss Control Leadership*. Institute Publishing, Longaville (Georgia, USA)

BLACK, H.S.; HART, R.C.; PETERSON, O.M., (1988), *Laboratory Management, principles & practice*. Van Nostrand Reinhold

BOATH, D. y NICHOLSON, P., (1994), *Applied Clinical Trials*, 3(9), 66-76

BULTÓ, M., (1993), *Técnicas de Laboratorio*, 187, 785-789

CASARETT, L.J. y DOULL, J., (1980), *Toxicology, the basic science of poisons*, Mac Millan Publishing Comp. (New York)

COOPER, E.L., HICE, R.C., RAHN, P.D., (1992), *Laboratory Information Management System (Chem. Intell. Lab. Syst.)*, 13, 215-220

- DE PRADO, D., (1995), La Creatividad y el Estímulo del Proceso Creativo. I Curso de Organización y Gestión de la Innovación Tecnológica. A Coruña, Febrero-Junio
- DE RUIG, W.G. y VAN DER VOET, H., (1994), Is there a tower in Ransdorp?; Harmonization and Optimization of the Quality of Analytical Methods and Inspection Procedures, en LITTLEJOHN, D. y THORBURN, D. (Edits). Reviews on Analytical Chemistry (Euroanalysis VIII). Edit. Royal Society of Chemistry
- DE LA GUARDIA, M. y RUZICKA, J., (1995), The Analyst, 120(2), 17N
- DE LA GUARDIA, M.; KHALAF, K.D.; HASAN, B.; MORALES, A.; CARBONELL, V., (1995), The Analyst, 120(2), 231-235
- DESSY, R.E., (1993), Anal. Chem., 65(18), 802A-809A
- DIAZ PIDIVAL, F., (1989), Alta Dirección, 143, 49-56
- DIRECTIVA DE LA COMISION, de 7 de Junio de 1988, 88/320/CEE, DO-L145 de 11.6.88
- DIRECTIVA DE LA COMISION, de 18 de Diciembre de 1989, 90/18/CEE, DO-L11/37 de 13.1.90
- DOMINGUEZ MACHUCA, M.A., (1991), Alta Dirección, 155, 29-32
- EN 45002, (1989), Criterios generales relativos a la evaluación de los laboratorios de ensayo, AENOR, Fernández de la Hoz, 28010, Madrid
- FABRE, R. y TRUHAUT, R., (1977), Toxicología. Edit. Paraninfo
- FAULKNER, H.C., FARMEN, R.H., MYER, R.S., HAHN, E.M., ROUSE, J.A., (1992), Laboratory Information Management System (Chem. Intell. Lab. Syst.), 13, 211-214
- FONS, J.M., (1995), Organización e Innovación. I Curso de Organización y Gestión de la Innovación Tecnológica. A Coruña, Febrero-Junio
- FURROW, G., (1994), Analysis Europa, December, 29-31
- FURROW, G., (1995), Analysis Europa, February, 41-43
- GALGANO, A., (1993), Calidad Total, Edit. Díaz de Santos, (Madrid)
- GARCIA LAVANDERA, R., (1989), Alta Dirección, 143, 37-41

- GARCIA LOPEZ, J.L., (1993), Mapfre Seguridad, 50, 2º Trimestre, 3-13
- GARCIA ECHEVARRIA, S., (1991), Alta Dirección, 157, 161-176
- GARFIELD, F.M., (1991), Quality Assurance Principles for Analytical Laboratories. Edit. AOAC international.
- GOMEZ GONZALEZ, J.A., (1986), Galicia Química, Septiembre, 8-9
- GONZALEZ ORTEGA, S., (1993), Mapfre Seguridad, 50, 2º Trimestre, 15-25
- GUARDINO, X., (1994a), Técnicas de Laboratorio, 190, 196-201
- GUARDINO, X., (1994b), Técnicas de Laboratorio, 192, 337-342
- GUARDINO, X., GADEA, E., (1994), Técnicas de Laboratorio, 189, 116-120
- GUARDINO, X., SILVA, J.V.; GADEA, E., (1994), Técnicas de Laboratorio, 188, 17-24
- HIDALGO, A., (1995), Conceptualización del Proceso de Innovación. I Curso de Organización y Gestión de la Innovación Tecnológica. A Coruña, Febrero-Junio
- HOERR, J., (1991), Harvard-Deusto Business Review, 4º Trimestre, 102-113
- ISO 9002, (1994), International Standard Organization, Geneva (Switzerland).
- JOHNSTON, W.B., (1991), Harvard-Deusto Business Review, 4º Trimestre, 3-16
- JURADO, E., (1994), Suplemento especial EL PAIS, 30-October
- JURAN, J.M., (1988), Juran on Planning for Quality. Juran Institute Inc. (USA)
- JURAN, J.M. y GRZYNA, F.M., (1993), Manual de Control de Calidad. Edit. McGraw Hill.
- KINGSTON, H.M., (1989), Anal. Chem., 61(24), 1381A-1384A
- MAHAFFEY, R.R., (1992), Laboratory Information Management System (Chem. Intell. Lab. Syst.), 13, 69-74
- MARTIN, E., (1992), LC-GC International, 5(7), 8-9
- MARTIN, D., (1994), Analysis Europa, December, 3

- MARTINEZ CALATAYUD, J., (1989a), *Técnicas de Laboratorio*, 150, 295-298
- MARTINEZ CALATAYUD, J., (1989b), *Técnicas de Laboratorio*, 152, 472-477
- MARTINEZ CALATAYUD, J., (1989c), *Técnicas de Laboratorio*, 151, 399-402
- MARTINEZ DE LA CUESTA, P.J. y RUS MARTINEZ, E., (1992a), *Química e Industria*, Diciembre, 34-39
- MARTINEZ DE LA CUESTA, P.J. y RUS MARTINEZ, E., (1992b), *Química e Industria*, Noviembre, 29-32
- MARTINEZ DE LA CUESTA, P.J. y RUS MARTINEZ, E., (1994a), *Química e Industria*, Marzo, 38-44
- MARTINEZ DE LA CUESTA, P.J. y RUS MARTINEZ, E., (1994b), *Química e Industria*, Diciembre, 12-17
- MARTINEZ DE LA CUESTA, P.J. y RUS MARTINEZ, E., (1995), *Química e Industria*, Enero, 13-18
- MATIAS, L., (1994), *Diario EL PAIS*, 25-Septiembre
- McDOWALL, R.D., LEAVENS, W.J., MASSART, D.L., (1992), *Laboratory Information Management System (Chem. Intell. Lab. Syst.)*, 13, 221-230
- McDOWALL, R.D., (1993), *Anal. Chem.*, 65 (20), 896A-901A
- McDOWALL, R.D., (1994a), *LC-GC International*, 7(3), 146-148
- McDOWALL, R.D., (1994b), *Laboratory Information Management System (Chem. Intell. Lab. Syst.)*, 26, 37-42
- McDOWALL, R.D., (1994c), *LC-GC International*, 7(1), 16-19
- MELLON, M.G., (1967), *Design of laboratories for Analytical Chemistry en Treatise on Analytical Chemistry, Part III, Volume I*. Edited by KOLTHOFF, I.M.; ELVING, J.; STROSS, F.H. Edit. John Willey and sons.
- ORERO, A., DOMINGUEZ, A., NEGRO, R., LOPEZ, J.L., GONZALEZ, D., (1989), *Alta Dirección*, 147, 321-328
- OTERO LUNA, M., (1994), *Suplemento especial ABC*, 27-Noviembre

- OUCHI, W., (1985), *Teoría Z. Cómo pueden las empresas hacer frente al desafío japonés*. Edit. Orbis, S.A. (Barcelona)
- PERAITA, L., (1994a), Suplemento especial ABC, 16-October
- PERAITA, L., (1994b), Suplemento especial ABC, 27-Notiembre
- PERAITA, L., (1995), Suplemento especial ABC, 19-Febrero
- PORTILLA, M. y RODRIGUEZ, A., (1995), Suplemento especial ABC, 5-Febrero
- POWNALL, H., (1994), *International Laboratory News*, May, 4
- PRAMAURO, E.; BIANCO, A.; AUGUGLIARO, V.; PALMISANO, L., (1995), *The Analyst*, 120(2), 237-242
- RAMOS CARO, J.M., (1993), *Química e Industria*, Diciembre, 24-30
- REHFELD, J.E., (1991), *Harvard-Deusto Bussiness Review*, 4° Trimestre, 114-124
- RELE, Gufá CGA-RELE-LA, (1994), *Criterios Generales de Acreditación*.
- ROBLA, S., (1994), Suplemento especial EL PAIS, 29-Mayo
- RUIZ GONZALEZ, M., (1995), *El proceso de Innovación Tecnológica en la Industria, I Curso de Organización y Gestión de la Innovación Tecnológica*. A Coruña, Febrero-Junio
- RUIZ GONZALEZ, M. y MANDADO PEREZ, E., (1989), *La innovación tecnológica y su gestión*. Edit Marcombo (Barcelona)
- SALLERAS SANMARTI, L., (1990), *Educación Sanitaria*, Edit. Díaz de Santos
- SAN MARTIN, H., (1989), *Salud Pública y Medicina Preventiva*, 2ª Edic. Edit. Masson (Barcelona)
- SAN ANDRES, M.P.; MARINA, M.L.; VERA, S., (1995), *The Analyst*, 120(2), 255-259
- SANCHEZ, L., (1994), Suplemento especial ABC, 2-October
- SAURA, C., (1995), Suplemento especial ABC, 5-Febrero
- SENER, M., (1988), *Dirección y Progreso*, Julio-Agosto, 29-32

SERIEYX, H., (1988), Dirección y Progreso, 100, 33-38

TEA/CEGOS Consulting (126/B/5/N). Curso de Formación acerca del Cambio. Dossier N° 126/B/5/N. TEA/CEGOS S.A. (Madrid)

TEA/CEGOS Consulting (126/HH/6/H). Curso de Formación acerca del Cambio. Dossier N° 126/HH/6/H. TEA/CEGOS S.A. (Madrid)

TECNOS, (1992), Legislación del medio ambiente, Edit. TECNOS (Madrid)

TORRES POMBO, J., (1987), Galicia Química, Junio, 9-12

TOWNSEND, J.B., (1992), Responding to Regulatory Changes in Agrochemical Research in Good Laboratory Practices. Edit. ACS (Washington)

VEDRINES, L., Curso de Formación acerca del Cambio. Dossier preparado para TEA/CEGOS, N° 122/A4/H. TEA/CEGOS S.A. (Madrid)

WIGGENHORN, W., (1991), Harvard-Deusto Business Review, 2° Trimestre, 111-125

YANG, Y. y BAUMANN, W., (1995), The Analyst, 120(2), 243-248

IV.- ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD ANTE LA TECNOLOGIA DE LA INFORMATIZACION APLICADA AL LABORATORIO ANALITICO.

- 1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.***
- 2.- SISTEMAS DE GESTION DE LA
INFORMACION DEL LABORATORIO.***
- 3.- ARQUITECTURA DE UN LIMS***
- 4.- VALIDACION DE LOS LIMS***
- 5.- ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD ANTE
LAS NUEVAS TENDENCIAS***
- 6.- CONCLUSIONES***
- 7.- BIBLIOGRAFIA***

1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

De lo establecido en capítulos anteriores puede obtenerse, al menos, una conclusión: implementar un Programa de Aseguramiento de la Calidad conduce indefectiblemente a un punto: burocracia y gran cantidad de papeleo que debe mantenerse y actualizarse.

Es reconocida la ayuda que los microordenadores (de aquí en adelante, PC) prestan como módulos aislados así como las ventajas que de ellos se derivan, principalmente a nivel de tratamiento de textos, hojas de cálculo, bases de datos, programas de gráficos, etc (CALMET, 1986; MENENDEZ et al, 1989; LEVY, 1989; GILI, 1987). Sin embargo, que cada persona trabaje con su PC y periféricos no soluciona un determinado conjunto de problemas; podrá encontrar una solución bastante aceptable a sus problemas, textos, cálculos y gráficos pero el problema puede surgir al trasladar tal o cual programa o archivo a otro PC.

Los conflictos pueden presumirse graves cuando se recuerda que en un laboratorio hay equipos controlados a través de PCs. Así, el primitivo problema del papeleo se ha trasladado, que no resuelto. Ahora se dispone de listados de textos, de resultados, cromatogramas, listados de diferentes aparatos (rayos X, destiladores, valoradores, etc) que «...amenazan con engullir ...» a los técnicos del laboratorio (DESSY, 1983; MEGARGLE, 1989).

¿Cómo evitar el problema del colapso por papeleo? Es más, ¿cómo evitar perder todos esos "papeles" que, a la postre, son información necesaria para el funcionamiento diario de la planta industrial y del mercado? ¿Cómo evitar la traspapelación? ¿Cómo archivar miles de documentos generados anualmente sólo en el laboratorio? ¿Cómo conservar los resultados e información de todos los ensayos de todas las muestras durante varios años, de acuerdo con las GLPs? (ANDRADE et al, 1994a). Además de no perder información, es también importante considerar la rapidez y facilidad con la que pueda recuperarse.

La solución "clásica" era una habitación dedicada a "biblioteca", en el mejor de los casos, con condiciones mediocres para la conservación del papel o un sótano lóbrego, húmedo y olvidado (SABATER y VILUMARA, 1988). No obstante, la cuestión ya no es sólo cómo gestionar papeles. El problema es mucho más importante (ANDRADE et al, 1993).

El laboratorio analítico industrial es el lugar donde se genera mayor cantidad de información, lo cual es especialmente cierto en las industrias químicas y petroquímicas. Aunque la automatización de procesos, robotización industrial, y el control de procesos por ordenador están en etapas de franco crecimiento, el laboratorio permanece como uno de los centros neurálgicos de la empresa química. La Figura 1 muestra un esquema de los departamentos de la compañía en los cuales se necesita, en uno u otro momento, la

información generada por laboratorio.

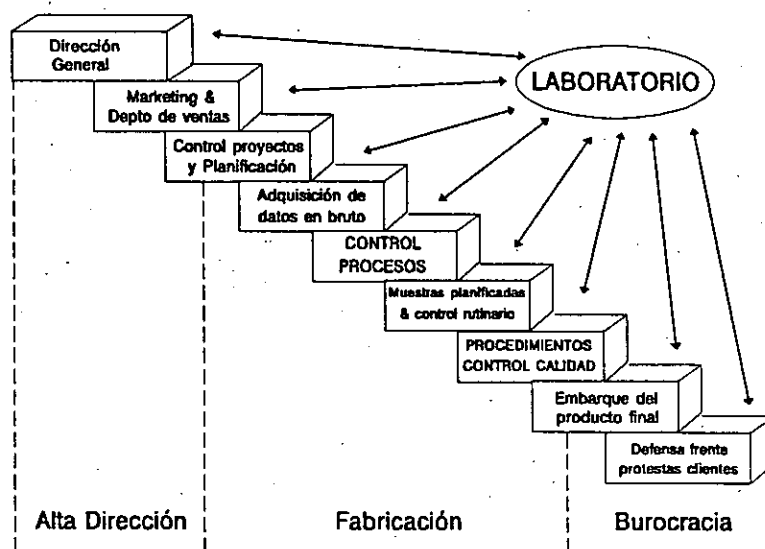


Figura 1: Ambiente en el que desempeña su labor el laboratorio industrial.

Obviamente, la mayor parte de la información a obtener estará estructurada en una rutina de trabajo diario. Pero, con demasiada frecuencia, se necesitan datos o información de forma inesperada y urgente. Pueden diferenciarse cuatro tipos esenciales de análisis no planificados: (i) análisis requeridos para corregir algún problema de planta o necesidad súbita (ii) análisis requeridos para lotes de producción vendidos a nuevos clientes, situación muy común en la industria petroquímica donde nuevos clientes pueden exigir nuevas especificaciones de producto (iii) determinaciones relacionadas con la recepción de materias primas de nuevos suministradores (aditivos, colorantes, etc.) (iv) tests relacionados con ejercicios de intercalibración a nivel nacional o internacional; muestras que se requieran para el control de calidad interno, estandarización, colaboración en I+D, etc.

Tómense como cifras de estudio, 80.000 análisis rutinarios/año y unos 20.000 no planificados en un laboratorio de una industria media-grande. Ineludiblemente, los análisis no planificados tienen la calificación de "urgente". Este número puede parecer exagerado pero debe recordarse que una especificación de producto puede abarcar hasta 30 ensayos diferentes. Hay que buscar una vía que permita al laboratorio realizar su misión primordial; esto es, aportar información a sus clientes (tanto internos como externos) de forma sistemática, organizada, flexible y fiable.

El camino pasa inexcusablemente por la aplicación de la Tecnología de la

Información al laboratorio. Concepto éste que incluye tanto a la automatización como la computerización. Ahora bien, la automatización no puede ser sólo una mecanización de procesos. Debe ser « *una reestructuración y un volver a pensar acerca de lo que se quiere conseguir. Debe ser la eliminación de las características manuales y mentales (humanas) de un proceso* » (MAHAFFEY, 1991).

Todas las posibles vías de informatización y automatización deben aplicarse para incrementar la eficiencia y efectividad de un laboratorio. Ahora bien, si se hace recaer parte del proceso analítico sobre determinados "sistemas no humanos", éstos pasan a entrar en las competencias del Sistema de Calidad. Más que describir equipos comerciales, el objetivo fundamental de este capítulo estará en analizar la influencia de los proyectos de Tecnología de la Información en el Sistema de Aseguramiento de la Calidad instaurado en un laboratorio.

Con el objetivo de reducir el volumen de documentación a manipular o bien someter los sistemas automáticos a un mejor control, un paso, aún frecuente, consiste en conectar todos los periféricos, aparatos automáticos, etc. a un miniordenador o gran ordenador central (host o mainframe). Si bien ésta puede parecer una solución buena, lo es a corto plazo, ya que posteriores adiciones de carga de trabajo al sistema hacen que éste se vuelva lento y poco efectivo (ZIEGLER, 1986).

La discusión centralización vs. descentralización, un gran ordenador vs. pequeños ordenadores sigue en pie y depende de la compañía que se consulte. Entre ambas posturas, está la más aplicada hoy en día y que se llama "proceso distribuido". En él se pueden usar varios ordenadores locales uniéndolos mediante líneas de comunicaciones a un ordenador central. El trabajo puede así dividirse entre ordenadores locales y central permitiendo compartir todos los recursos de la red entre los usuarios (MAVECO, 1987). Esta conexión minimiza los riesgos ante un eventual fallo en uno de los ordenadores y hace que las puntas de carga de trabajo se disipen más fácilmente. Un esquema general de esta concepción se presenta en la Figura 2.

A nivel global de empresa, los procesos informáticos centrales deben ser aquellos que afecten a toda la planta. La razón última de la tendencia a diseñar soluciones distribuidas es que posibilitan una mejor adecuación entre recursos y necesidades, permitiendo acercar los recursos al punto donde está el usuario que los necesita. El sistema informático de una organización es centralizado si toda la capacidad de proceso y banco de datos está localizado en un sólo centro y todo el trabajo de desarrollo de nuevas aplicaciones lo lleva a cabo y está dirigido por ese mismo centro. Este no es el caso habitual de una refinería ni de las plantas químicas por lo que esta Memoria se centrará en los sistemas distribuidos.

Pueden diferenciarse tres niveles de descentralización más frecuentes (ANDRADE et al, 1994a):

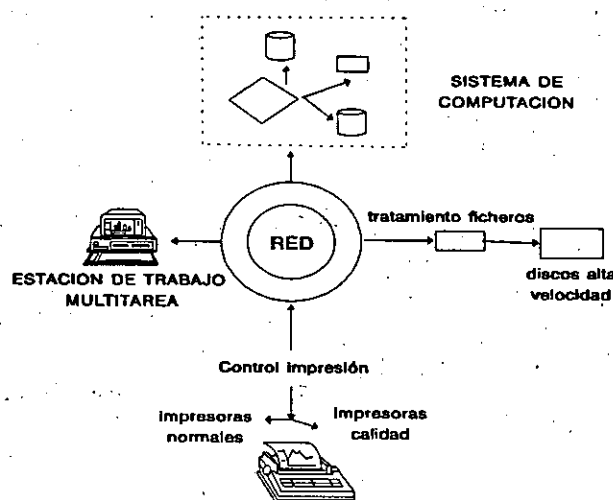


Figura 2: Concepto de descentralización del sistema informático del laboratorio

- 1.- **Captura de datos descentralizada:** Es un primer nivel que consiste en el proceso simplificado de la recogida de datos. Todo el sistema es fuertemente centralizado exceptuando la captura remota de los datos, que se realiza mediante terminales inteligentes de entrada de datos o PC. Pueden estar conectados, aunque no necesariamente, de forma permanente al ordenador central que controla todo el sistema. Las estaciones remotas no están conectadas entre sí ni son conscientes de la existencia de las demás estaciones.
- 2.- **Ordenadores autónomos:** El segundo nivel es aquel en el que se procesan remotamente las transacciones, no sólo la captura de datos, y se obtienen determinados informes de gestión. La configuración más cercana consiste en un ordenador central conectado a miniordenadores remotos con capacidad suficiente para procesar autónomamente parte de sus aplicaciones.
- 3.- **Ordenadores interconectados:** Este tercer nivel es igual al anterior en equipo (miniordenadores con capacidad de proceso propio) y se diferencia de él en la interconexión de los ordenadores entre sí formando una red, de manera que los recursos de esta red pueden ser compartidos entre todos ellos en cuando a línea, datos, programa, almacenamiento y proceso. Este nivel es la verdadera red de proceso distribuido. Generalmente existe un coordinador central de la red aunque no es técnicamente imprescindible. En la red, cada estación es consciente de la existencia de las demás y puede comunicarse con ellas para intercambiar recursos (MAVECO, 1987).

Actualmente, máxime al implantar un SAC, no poder mantener un buen sistema de archivos, no disponer de ellos, no tenerlos sistematizados, sería un "punto negro" (black point) en una Auditoría del Sistema de Calidad, lo que podría conducir a una pérdida de clientes y mercado, aparte los problemas que puedan surgir en Planta.

Algunas grandes compañías multinacionales ante la opción de modificar sistemas comerciales (WARNER, 1990; McDOWALL y MATTES, 1990) para adaptarlos totalmente a sus necesidades, prefieren desarrollar sistemas "nuevos". Tal fue el caso de Imperial Chemical Industries -ICI- (MARTIN, 1986). Su sistema es comercializado por Nelson Analytica.

ICI optó por encargar a sus departamentos de I+D y divisiones especiales el desarrollo de un LIMS adaptado a sus características: un gran laboratorio farmacéutico y bioquímico con una gran carga de I+D. Se requería un Sistema de Gestión con procesamiento rápido y alta memoria para archivar grandes cantidades de datos a distintos niveles; debía adaptarse a las Buenas Prácticas de Laboratorio y Fabricación (GLP y GMP). Usando un hardware típico de Digital Corp basado en miniordenadores VAX y VAX II instalaron una red en estrella donde cada nodo está regido por otro microVAX; los instrumentos se conectan mediante interfaces RS232. Así, cada laboratorio, gobernado por un microVAX, es casi independiente para su operación del resto.

En el resto del capítulo, se van a estudiar brevemente las LAN (LOCAL AREAS NETWORK, áreas locales de trabajo) al nivel global de una planta industrial o empresa y de su análogo en el laboratorio, el LIMS (LABORATORY INFORMATION MANAGEMENT SYSTEM), Sistema de Gestión de la Información en el Laboratorio.

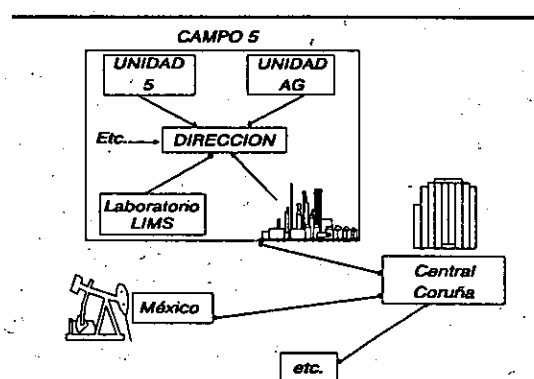


Figura 3: Relación entre un LAN y el LIMS

Dado que el tema de la informática es bastante prolijo (McDoWALL, 1987; McDOWALL y MATTES, 1990) se abordarán sólo puntos estrictamente necesarios de forma conceptual y siempre a nivel de usuario. Se estudiarán primero los sistemas

específicos del Laboratorio (LIMS) y luego ampliaremos nuestros horizontes a nivel compañía (LAN). Esta división puramente metodológica se visualiza en la Figura 3. La parte que más nos interesa, el LIMS, es un "módulo" del bloque informático que puede establecerse en una planta industrial, y ésta puede ser, a su vez, un módulo del conjunto que disponga la compañía. El funcionamiento por módulos asegura el no bloqueo total de la Planta si ocurre algún fallo puntual en algún sistema.

2.- SISTEMAS DE GESTION DE LA INFORMACION DEL LABORATORIO, LIMS.

2.1. ¿QUE ES UN LIMS?

Ante todo, un Sistema de Gestión. Puede definirse un "Sistema de Gestión" (MAVECO, 1987) como un ordenador orientado esencialmente a la mecanización de la administración de empresas, para lo cual disponen de una CPU de alta velocidad, capacidad de almacenamiento masivo (disco duro); impresoras de medio o alto nivel y posibilidad de trabajo multiusuario.

Para satisfacer el mayor número de necesidades, muchos modelos ofrecen ampliaciones en hardware y software capaces de solucionar diferentes problemas. Entre estas ampliaciones se puede mencionar el uso de cintas magnéticas, productos de ofimática, posibilidad de conexión a redes locales, video texto, herramientas de diseño asistido por ordenador (CAD/CAM), etc.

La nomenclatura "LIMS" se ha puesto en relativa cuestión con objeto de mejorar sus prestaciones y usos. Así, McDowall (McDOWALL et al, 1992) recrimina el hecho de que un LIMS *per se* no es un sistema de "Gestión". La "gestión" es más que recoger datos pero éstos son, ineludiblemente, el paso previo a una toma de decisiones. La etapa de recogida y almacenaje de datos sí que puede (y debe) ser realizada mediante un sistema de base de datos. En cuanto a que el LIMS es un sistema de "Información", también puede cuestionarse tan apelativo. Así, Murphy (MURPHY, 1991) considera que se ha hecho demasiado poco énfasis en este objetivo. No en vano, « *los datos no son información, pero la información está en los datos* ». Los datos se convierten en información cuando éstos se sitúan en un contexto y en el lugar adecuado (MURPHY, 1991; MATTES, 1991). No cabe duda, de que el LIMS sí que puede hacer ésto de forma eficiente.

A pesar de estas objeciones, y siguiendo la línea general de los autores, a lo largo de esta Memoria se mantendrá el término LIMS.

Un "Sistema de Gestión" tiene como rasgos más importantes: (i) CPU de alta velocidad de procesamiento (ii) disco duro como dispositivo de almacenamiento masivo

(iii) sistemas back-up (iv) soporte multiusuario (v) trabajo en CPU multitarea, lo que posibilita que diferentes programas o utilidades se ejecuten simultáneamente (vi) posibilidad de conexión a redes, bien locales o de mayor rango (redes dedicadas, vía satélite, ...) (vii) posibilidad de conexión a periféricos especiales: terminales gráficas, impresoras rápidas, ...

En cuanto a la CPU, se estima que cada bit que se añade duplica la capacidad de direccionamiento de la información, aumenta la velocidad del procesador y precisión de los cálculos. También, es necesario tener una idea del volumen de datos que va a soportar el ordenador y determinar así la memoria necesaria mínima que ha de tener el equipo a adquirir. Hay que considerar que algunos paquetes integrados del mercado tienen un requerimiento importante de memoria.

Otro aspecto importante es la forma y facilidad de back-up que ofrece el sistema. Las cintas de tipo "cartridge" resultan de gran utilidad, ya que trabajar con disco duro plantea la necesidad de extraer con cierta periodicidad copias de seguridad de los datos. Actualmente, se están introduciendo plataformas CD-ROM de almacenamiento másico aunque no son todavía muy frecuentes y existen algunos problemas asociados (HEARLE, 1991; ASTHANA, 1994).

Factores a tener en cuenta son la capacidad gráfica, disponibilidad de software y hardware de comunicaciones, la posibilidad de contar con varios puestos de trabajo y la compatibilidad y estandarización de elementos. Surgen, también, aspectos como el de formación de los empleados o el soporte técnico, que deben atenderse cuidadosamente ya que de ellos va a depender la eficacia del ordenador o la red dentro de su entorno.

Según R.E. Dessy (DESSY, 1983), se puede considerar el LIMS como el área del dominio del software frente al hardware. Ciertamente, no es fácil dar una definición clara, breve y concisa. Dejando de lado todas las posibles definiciones técnicas, será menor intentar definirlo conceptualmente (McDOWALL y MATTES, 1990; ANDRADE et al, 1994a).

El LIMS puede ser descrito como un sistema jerárquico y ordenado que incluye alguna o todas de las funciones siguientes: ordenación, archivo, aseguramiento de la calidad, gestión de informes, acumulación de datos y gestión de un laboratorio (MEGARGLE, 1989).

De cara al desarrollo posterior de este capítulo, resulta de interés la definición dada por Braithwaite (BRAITHWAITE, 1988) en la que se define al LIMS como un base de datos que está configurada para manejar las actividades de un laboratorio químico analítico incluyendo el procesamiento de datos generados por las medidas analíticas y gestión de la información relativa a las muestras y automatización.

Opinión ésta de la base de datos en la que también inciden Dessy (DESSY, 1983)

y McDowall (McDOWALL y MATTES, 1990). No puede olvidarse que la base de datos es el corazón del LIMS y, por tanto, la gestión y estructura del sistema de la base de datos es de la máxima importancia para la obtención, almacenamiento rápido y extracción eficiente de la información. De hecho, tan sólo el estudio y diseño de las bases de datos es una rama totalmente especializada de la ciencia informática. En general, se prefieren bases de datos relacionales (mejor que las jerárquicas) debido a que permiten una mayor flexibilidad y complejidad en las órdenes de búsqueda y trabajo, si bien son algo más lentas que las jerárquicas. También se pide acceso multiusuario a los archivos, y sistemas de seguridad y acceso. Es tal la importancia de la base de datos que la mayoría de los LIMS se diferencian entre sí o han sido diseñados en función de una determinada estructura de la base aunque hay una tendencia a usar paquetes de bases de datos tipo Oracle o DEC's (Digital Corp.) (BRAITHWAITE, 1988).

La flexibilidad antes aludida se necesita para permitir que el LIMS funcione en miniordenadores, microordenadores, host, mainframes o terminales de trabajo (workstations). Es importante que exista capacidad para futuros desarrollos y ampliaciones del software y hardware para impedir que el equipamiento se vuelva inoperante en poco tiempo. Este tema ha sido denominado por Murphy (MURPHY, 1991) «*levantar la vista de los problemas momentáneos*». También debe considerarse la necesidad de que el LIMS pueda acceder a bases de datos secundarias; p.j. datos de los métodos de análisis, de aplicaciones de HPLC, de cromatografía de gases, bases de la red Ethernet, correo electrónico, datos de producción (McDOWALL, 1994a), etc.

Así, el LIMS, se opone a la idea de un instrumento sencillo controlado por ordenador, o un simple conjunto de ordenadores.

La definición dada inicialmente de LIMS coincide bastante bien con la opinión del Dr. Lepore (SABATER y VILUMARA, 1988) de la FDA americana para el cual existen nueve consideraciones básicas de aplicación a los sistemas computerizados: (i) definición de los datos (ii) recolección de los datos (iii) corrección de errores (iv) verificación de datos (v) seguridad de los datos (vi) archivo de los datos (vii) análisis de los datos (viii) validación de los datos (ix) validación del software.

Debe, recordarse que los LIMS emplean alguno de los software más complejos del mercado actual, los cuales están desarrollados principalmente para la industria farmacéutica, primera en implantar los SAC y para centros de investigación. El problema aparece en el campo petroquímico ya que se constituye como un "mundo muy diferente". La enorme multiplicidad de productos intermedios y finales; la gran diversidad de ensayos; la existencia de unidades de medida específicas; gráficas y tablas de conversión de unidades; la existencia de hasta docenas de especificaciones de gobiernos y clientes que definen productos así como el propio hecho de adaptarse a la infraestructura propia de la compañía y planes de desarrollo han obligado a desarrollar metodologías y soluciones nuevas. Todo ello con la necesaria traducción del inglés al castellano para lograr un LIMS "dócil" a los usuarios finales del laboratorio o planta.

El LIMS implicará trabajo conjunto entre los departamentos de planta y personal de Laboratorio para su implementación y puesta en marcha; este es un tema complejo y que requiere grandes dosis de colaboración (McDOWALL, 1994b).

2.2. SOFTWARE DEL LIMS.

Hay siete requisitos a los cuales el LIMS debería ser capaz de responder (ANDRADE et al, 1993):

- 1.- Debería permitir que la dirección del laboratorio diese de alta ensayos urgentes en los lotes planificados rutinariamente. El sistema debe relacionar correctamente cada muestra, datos asociados, método empleado y orden de prioridad (siendo posible cambiarla). Debe mantenerse a toda costa la relación biunívoca entre muestra y resultados y evitar la pérdida del nexo de unión.
- 2.- LIMS debe tener alta capacidad de almacenamiento para permitir que se cargue un gran número de muestras a analizar. Dado que en el laboratorio se manipulan muestras muy diferentes y cada una de ellas debe ser tratada, analizada correctamente y registrada en un informe de resultados, todos los datos generados en el proceso analítico deben ser correctamente adquiridos y clasificados, deberá disponerse de un sistema apropiado de clasificación, lo cual implica el manejo de bases de datos estructuradas y relacionales.
- 3.- Integración. Es decir, debe emplearse soft y hardware altamente compatibles ya que las aplicaciones del laboratorio deberán mantenerse tras la implementación del LIMS (MARTIN, 1992a).
- 4.- Flexibilidad y facilidad de uso. Es "obligatorio" que el LIMS sea sencillo de emplear para lograr la máxima productividad y eficiencia para los usuarios finales. Esto creará conflictos de intereses ya que los usuarios finales variarán mucho en sus conocimientos y necesidades; por este motivo, cada tipo de usuario necesitará diversas utilidades. La solución es definir diferentes perfiles y adaptarlos a los requisitos del usuario así como evitar que los datos originales sean procesados por cualquier usuario. Debe recordarse que «... *los datos no son información, pero la información está en los datos* ...» (MATTES, 1991). Cualquier alteración -intencionada o no- de los datos puede alterar la verdadera información.
- 5.- Deberá disponerse de un sistema de seguridad robusto (STAFFORD y WALTER, 1992). La Tabla I muestra algunos perfiles de usuarios y sus necesidades (ANDRADE et al, 1993).
- 6.- Dado que el laboratorio está integrado en un SAC, basado en normas

internacionales, o en GLPs, el mantenimiento de los procedimientos estándar de operación (SOP), es vital (MARTIN, 1986; RYAN, 1986; RYAN et al, 1991). Los SOP y la solución a las posibles dudas, nos indican que deben incluirse ficheros de texto en la base de datos; ya sea para ayudas, como ficheros del texto del método analítico, como referencias a métodos de ensayo, etc. Se crearán ficheros para el control periódico de las calibraciones, muestras de control, etc.

- 7.- El último tema está relacionado con la capacidad de comunicaciones externas. Uno de los beneficios de los LIMS es que se evitan las "islas de información".

La organización de la base de datos, corazón del LIMS, está configurada para cada aplicación a través de una serie de módulos que reflejan las principales funciones del laboratorio (BRAITHWAITE, 1988) (Figura 4): (i) gestión de muestras (ii) gestión de métodos, técnicas analíticas y procedimientos (iii) programación, coordinación del personal (iv) recolección de resultados (v) entrada de datos en bruto, manuales o automáticos (vi) generación y transmisión de informes finales (vii) gestión de laboratorio, administración, compras, calibraciones, mantenimiento, entradas, etc.

En el LIMS se crean dos tipos de archivos, el fichero activo que interaccionará con el trabajo del laboratorio y el fichero de archivo que contendrá todos los datos introducidos, procesados y grabados en todo el proceso analítico. Así el LIMS no es más que una sistematización y racionalización en el manejo del flujo de información que se produce en un laboratorio analítico y que se conceptualiza en la Figura 5.

Analizemos brevemente cada una de las funciones anteriormente citadas, la forma de operar del LIMS así como sus ventajas respecto a la forma tradicional de trabajo. Comenzaremos la exposición por la llegada de las muestras al laboratorio (ANDRADE et al, 1994b).

En el modo tradicional de operar, los analistas del laboratorio químico-analítico deben realizar un proceso que, de acuerdo con las Buenas Prácticas de Laboratorio (SABATER y VILUMARA, 1988) consistirá en: realización de una ficha de entrada donde se harán constar nombre y dirección del solicitante, identificación de la muestra según codificación, número de identificación del laboratorio, análisis solicitados, datos de conservación, almacenamiento, etc.

Tabla I: Diferentes perfiles de usuarios

usuario final	necesidades principales
Supervisor unidades.....	ordenar análisis muestras ver resultados finales ver datos históricos definir muestras no rutinarias correo electrónico
Analista laboratorio.....	introducir resultados enviar resultados finales revisar datos ver listas de trabajo pedir información externa aprobar datos
Director laboratorio.....	modificar datos brutos aprobar resultados finales aprobar datos introducidos ver informes finales ver datos históricos ver y aprobar datos de calibración modificar cargas de trabajo modificar status de las muestras revisar información externa e interna acceso a parámetros de Control de Calidad correo electrónico
Alta dirección y Planta.....	ver informes finales ver datos históricos pedir datos de materias primas pedir datos productos finales ordenar análisis muestras correo electrónico
Cliente externo	recepcion informes finales correo electrónico opcional ordenar analisis muestras
Aseguramiento Calidad.....	ver datos calibraciones mantenimiento normas, actualización, pedir datos de control ordenar análisis de muestras

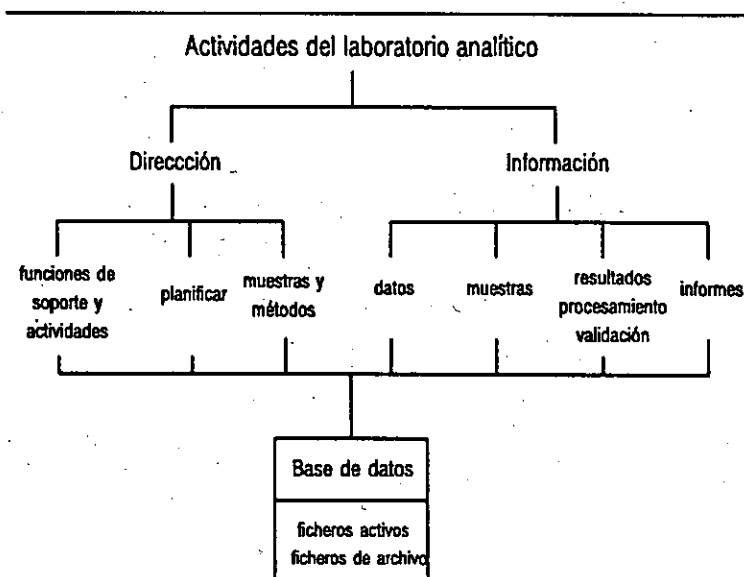


Figura 4: Organización del trabajo en el laboratorio analítico y su repercusión en el software del LIMS

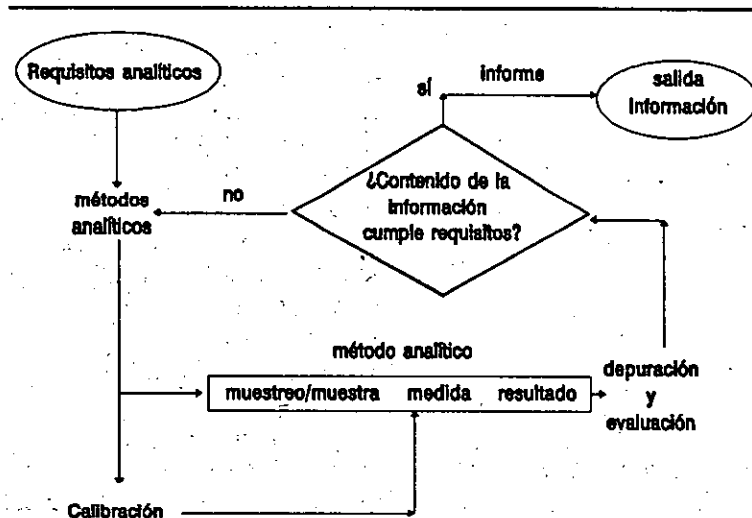


Figura 5: Flujo de información en un proceso analítico

Esta ficha será vehiculada por el laboratorio a los analistas implicados hasta que se hagan todos los análisis y puede ser incluso usada para anotar en ella los resultados finales.

En el modo LIMS, si la muestra proviene de un lugar donde se trabaje con las redes LAN/LIMS de modo rutinario las muestras traerán una etiqueta en la que conste un código de barras que será el sistema de identificación y haber enviado por la red informática todo el conjunto de datos antes mencionado. En este caso el recepcionista de las muestras sólo tendrá que aplicar el lector de códigos de barras al envase y esperar a que toda la información aparezca en pantalla. Obviamente, se gana tiempo, seguridad y rapidez. De ahí en adelante, cada analista sólo tendrá que aplicar el lector de código de barras al envase y teclear los resultados de los análisis correspondientes. El sistema LIMS se encargará de archivar cada resultado de cada análisis de la muestra correspondiente, procesar la información, comprobar si los valores están dentro de las especificaciones de control (si éstas han sido fijadas previamente), aceptar los valores introducidos como resultados, preparar el informe final tanto en el formato como en el momento y lugar deseados (p.j. a las 12:00 h a.m. en la terminal del Jefe de laboratorio).

Resultaría risible afirmar que las etiquetas no deben caerse de los recipientes, sin embargo en una industria petroquímica, éste es un tema difícil de resolver por la propia naturaleza de las muestras y es obvio que la consideración de incidencias de este tipo no puede descuidarse (McDOWALL, 1993a; McDOWALL, 1993b).

El sistema LIMS, de acuerdo con la programación pre-establecida por los responsables del laboratorio, propondrá un orden de prioridades de ejecución de análisis, archivaré y procesará todos los resultados y remitirá el informe final a cualquier punto de la red que tenga conexión (y acceso permitido). Aparece así una ventaja importante. En el trabajo tradicional las muestras debían recibirse, comprobar la documentación, ficharlas a la entrada, distribuir el trabajo, realizar los análisis, elaborar el informe y remitir al solicitante. Pero cuando todo un proceso industrial depende de unos datos, la rapidez es crucial. A fabricación le interesa el dato ¡ya!, no dentro de una hora. Necesita que el proceso no se le vaya de control. Dado que hay un tiempo inevitable de demora, el único modo de agilizar el proceso es mediante un sistema LIMS.

LIMS permitirá programar los aparatos automáticos para trabajar en tiempos libres de forma que dejando preparados los carros de muestras en sus lugares, el analista se encontrará con los resultados preparados. Si la conexión LIMS-server-instrumento se ha planificado bien, el tratamiento de datos e informes finales ya estarán listos. Nada impedirá que el propio sistema "exporte" copia de los informes a las terminales y despachos autorizados tras la validación correspondiente.

Las ventajas son inmediatas cuando se considera la facilidad que un LIMS proporciona a la hora de obtener listados, estadísticas, o evaluaciones de la multitud de datos que se generan en un laboratorio de fabricación.

Un último apartado importante es el hecho de la "docilidad". Es un criterio comúnmente aceptado que un sistema LIMS que requiera más de una mañana para aprender a manejarlo básicamente por los operarios de laboratorio no es un buen sistema

(o no está bien implementado). Será pues importante que el LIMS presente ayudas a cada nivel de usuario.

En resumen, el LIMS es el sistema por el cual el laboratorio se integra totalmente en el proceso de producción, del cual tradicionalmente se le ha separado, maximiza su utilidad y los beneficios de la información generada por él. El LIMS incrementará la integración del laboratorio en el sistema corporativo (McDOWALL, 1994a; McDOWALL, 1994c) incluyendo la esfera de toma de decisiones o alta gestión de la empresa (p.j. materias primas, aceptación de lotes de fabricación, etc).

Las variaciones de un LIMS a otro -no podía ser de otra forma- aparecen en cada casa comercial y cada desarrollo propio (MARTIN, 1986).

2.3.- CONFIGURACION OPERATIVA DE LA BASE DE DATOS DEL LIMS.

En este epígrafe se ofrece una visión del modo en que laboratorio debe estructurar la base de datos del LIMS. Es una etapa esencial que implicará también a unidades productivas y cadenas de mando ajenas al laboratorio. Ya que el LIMS tiene un objetivo esencialmente corporativo, la organización no debe dejar su estructuración sólo en manos del laboratorio ya que su visión será particular y no necesariamente conducirá al diseño óptimo. Este tema ha sido abordado en profundidad por McDowall (McDOWALL, 1994a; McDOWALL, 1994c) y no se hará mayor incidencia que destacar su importancia.

La Figura 6 muestra una simplificación del flujo de datos que se ha de considerar. Las tablas de datos más importantes son las de envíos, muestras, tareas y resultados. En ellas se centra la discusión por ser generales a todo tipo de laboratorios. Por motivos de claridad de exposición se ha preferido no dividir la explicación de acuerdo con cada una de las necesidades antes expuestas. Especialmente en el tema de la seguridad se podrá comprobar como a ella contribuyen muchos puntos: passwords, username, acceso restringido a datos, back-up, perfiles de usuarios, ...

Para comenzar, debe subrayarse el hecho de que el LIMS funcionará exactamente de la forma en que se le haya dicho que lo hiciese. Esto destaca que deberá hacerse un profundo estudio del modo de trabajar del laboratorio en todas sus etapas antes de la implantación del LIMS. Su posterior instauración en la base de datos es lo que se denomina "educación del LIMS". La estructuración que en este caso se ha hecho es muy similar al modo de trabajo de la Química Analítica (ANDRADE et al, 1993).

La configuración de la base de datos (o, peor aún, de la compatibilidad de distintas bases de datos) es un tema que está lejos de ser inmediato o trivial. Recientemente, Davies (DAVIES, 1994b) ha indicado los graves problemas que surgen cuando se trata de organizar los datos espectroscópicos generados en más de un sólo laboratorio así como en la recolección y archivado de los datos de diferentes laboratorios,

fabricantes y plataformas de soft y hardware. Si bien se están intentando crear estándares de mercado, éstos no son fácilmente aceptados por algunos fabricantes.

2.3.1.- Plantilla Analítica

La información que refleja las actividades del laboratorio se implementa sobre la denominada "Plantilla Analítica", la cual deberá reflejar su entorno de trabajo: quién puede solicitar análisis, desde qué terminales, qué prioridad, etc. Tal información debe conocerse previamente y será introducida en las plantillas analíticas. La estructuración debe ser lo suficientemente flexible como para poder modificarla y ampliarla en cualquier momento que sea necesario.

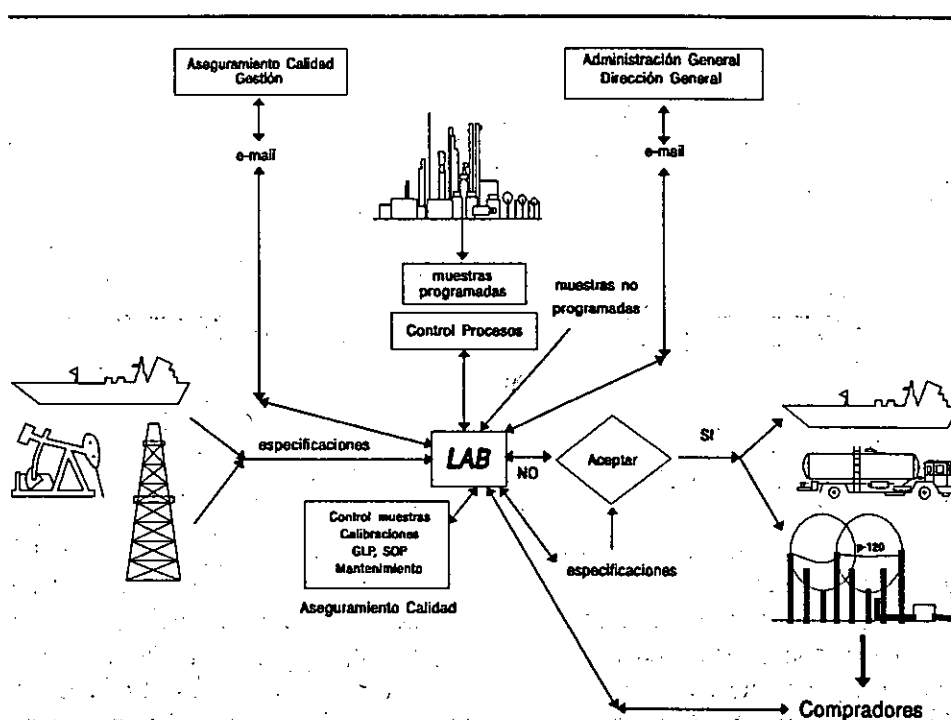


Figura 6: Flujo de datos externo al laboratorio y su influencia en el LIMS

Condición *sine qua non* para que el LIMS "sepa" que una muestra fue enviada al laboratorio y la incluya en su base de datos es la buena cumplimentación por parte del usuario de las unidades de la denominada "instancia". La instancia será la primera acción que se deba realizar y que consiste en (como mínimo): identificación del usuario, listar los análisis requeridos, definición de la unidad orgánica que pide los análisis y tipo de muestra. La instancia debe estar de acuerdo con la Plantilla Analítica ya que si hay fallos,

el LIMS no establecerá la existencia de la muestra. Una relación entre la Plantilla Analítica y la Instancia se muestra en la Figura 7.

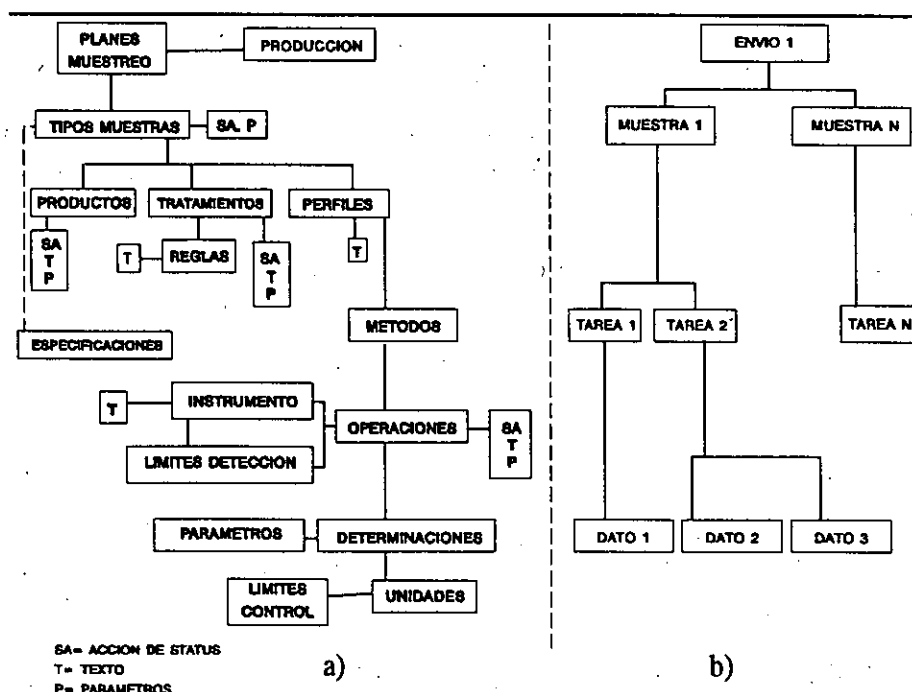


Figura 7: Relación entre la Plantilla analítica (a) y la Instancia de análisis (b).

El proceso de creación de registros en las tablas más importantes (tablas de envíos, muestras, tareas y resultados) es el siguiente:

Un registro (fila) en la tabla de envíos representa a una o a un conjunto de muestras con un mismo "tratamiento". Cada tratamiento tiene un conjunto de reglas que se aplican a las muestras contenidas en él. A continuación se creará un registro en la tabla de muestras por cada muestra contenida en el envío; un registro en la tabla de tareas por cada tipo de ensayo que se realizará sobre las muestras; un registro en la tabla de resultados por cada resultado previsto en las tareas. Todos estos registros constituyen una instancia.

La parte izquierda de la Figura 7 presenta la estructura de la Plantilla Analítica y debe diseñarse perfectamente para su óptimo uso final. Desde el final (más específica) a la parte superior (menos específica) se definen:

- ▶ *Unidades de medida:* son las propiedades medidas en el laboratorio y las unidades de las magnitudes relacionadas. La Tabla II proporciona un sencillo ejemplo.
- ▶ *Determinaciones:* define los tipos de resultados esperados para las distintas operaciones de un ensayo realizadas en el laboratorio. Cada determinación puede tener uno o más parámetros, e.g. cromatografía, AAS, ... Cada parámetro tiene una propiedad y una unidad de medida (Ver Tabla II).
- ▶ *Operaciones:* es un paso en el análisis de una muestra, p.e. pre-concentración por extracción con APDC-MIBK para medir Cu. Se puede especificar el analista, instrumento y sala de análisis a emplear (cuestiones importantes en el Sistema de Aseguramiento de la Calidad).
- ▶ *Métodos:* conjunto de tareas que hay que llevar a cabo para analizar una muestra. Cada tarea es una operación.
- ▶ *Perfiles:* uno o más conjunto de métodos que se utilizarán para el ensayo de muestras del laboratorio. Cada tipo de muestra tiene un perfil de acuerdo con las normativas internacionales o contratos con los clientes.
- ▶ *Productos:* sustancia de la que está compuesta la muestra, e.g. gas oil, coke, gasolina.
- ▶ *Tratamiento:* se compone de uno o más tipos de muestras agrupados con el propósito de aplicar un conjunto colectivo de reglas. Todas las muestras deben pertenecer a un tratamiento. e.g. programada, especial, urgente, ...
- ▶ *Tipos de muestra:* reúne conjuntamente cuatro partes de la información sobre el tipo de muestra que analiza el laboratorio: 1) su nombre 2) el producto que la compone 3) el perfil que se emplea para su ensayo 4) el tratamiento que seguirá.
- ▶ *Planes de registro:* contendrá una lista de tipos de muestra que rutinariamente son registradas de forma conjunta; se permite registrar lotes de muestras.

En la plantilla analítica también se pueden introducir límites permitidos para los resultados, informaciones del status y localización de las muestras, ... Suelen ser muy útiles las "Observaciones" para incluir ayuda al usuario o bien para que el analista introduzca comentarios que considera importantes.

Tabla II: Ejemplo de datos para cumplimentar la Plantilla analítica

Envío	Muestra	Determinación	Parámetro	Propiedad	Unidades
COK1234	0012354	AAS	Cu	Concentración	ppm
GAO4561	0010346	AAS	Ag	Concentración	ppm
GAO4561	0010346	AAS	Na	Concentración	g/L
GAO4561	0010347	AAS	Fe	Concentración	ppm
PRO0287	23-3-92	Cromatogr	CH4	Concentración	%
PRO0287	23-3-92	Cromatogr	Etano	Concentración	%
....
....

La aprobación consiste en que los responsables del laboratorio comprueben que todos los resultados se han introducido y que están correctos. Si es así, le introducirán el status de "Aprobado". En cuanto ésto se haya hecho, nadie podrá modificar los datos excepto personas autorizadas. Una muestra sólo podrá aprobarse finalmente si se han completado todos los campos vacíos.

Una "modificación" de la base de datos consistirá en cambiar un dato existente en un campo de una muestra aprobada. Realmente, lo que sucede es que se crea una copia de los registros relacionados en un archivo especial. No obstante, los datos originales (raw data) siempre se mantienen inalterados.

Si falta un resultado en la base (resultados), el envío no se puede aprobar definitivamente y las muestras implicadas permanecen con el status de "cargadas" hasta que se cubran todos los campos. Análogamente sucede con el "status", si queremos suspender un envío, deberá incluirse el status de "suspensión" en la parte de "envío".

2.3.2- "CREACION" Y VISUALIZACION DE LAS MUESTRAS (CONSULTAS A LA BASE)

Desde el punto de vista del laboratorio, una muestra sólo "existirá" cuando el operador de planta haya cumplimentado adecuadamente la Instancia adecuada. Este es un proceso bastante sencillo. Pero destaquemos un hecho especial: cada usuario (identificado por el username y password) tiene acceso tan sólo a un pequeño número de tablas o de campos. Por ejemplo, si el usuario X tiene responsabilidad sobre los conjuntos de datos de las salas de coke y asfaltos, podrá acceder a ambos conjuntos de datos para "crear" muestras o para ver resultados (pero nunca para modificar datos originales). Pero si el usuario Y tiene mando sobre la sala de asfaltos, sólo podrá acceder a los datos

relacionados. Además, en la forma rutinaria de trabajo (análisis programados) sólo podrá dar de alta determinadas muestras con unos determinados perfiles.

La creación de muestras programadas en el LIMS es un proceso muy sencillo. En la Unidad productiva donde se tome la muestra, se introducirán los datos correspondientes a la nueva muestra. Automáticamente, LIMS ofrece un número de identificación y genera una etiqueta adhesiva con un código de barras y una pequeña cantidad de información. La etiqueta se pegará en el recipiente de la muestra y se enviará al laboratorio. En el laboratorio, se usará el lector de código de barras para obtener toda la información relativa a la muestra.

Si las muestras no son programadas (urgentes o especiales), la cumplimentación es un poco más complicada ya que el usuario deberá no sólo definir lo anterior sino que habrá de crear el perfil completo de tareas (análisis a realizar, unidades, parámetros, ...) así como asignarle una prioridad. En la práctica, las muestras no programadas son del mismo tipo que las programadas excepto que se toman en algún punto y/o algún momento no típico. Por esta razón, las instancias no son demasiado difíciles de crear.

Una consulta a la base de datos consiste en programar en la base de datos una presentación en pantalla de un conjunto de filas o columnas de acuerdo con una condición de búsqueda. La enorme capacidad del lenguaje SQL (Structured Query Language, de amplio uso en la informática) permite realizar consultas con cualquier condición lógica de búsqueda. Estas búsquedas permiten que los datos de laboratorio se reciban en cualquier momento en cualquier parte de la Planta industrial y en el formato deseado. De esta forma, los datos generados en el laboratorio pasan a convertirse en Información en el lugar y en el momento más adecuados. La consulta permite saber en qué situación están las muestras en cualquier fase de los análisis gracias a las opciones de "status" (sin perfil, cargada, vacía, activa, completa, sin muestra, etc.). Las consultas para un usuario particular siempre tienen el mismo formato y lo único que se modificará en cada una son los datos incluidos en los campos. Características que insisten, en el tema de la seguridad.

2.3.3- INTRODUCCION AUTOMATICA DE RESULTADOS.

Aunque la mayoría de los datos se introducen por teclado, un caso especial es aquel en el que los datos son capturados por el LIMS a partir de los sistemas automáticos de análisis. Esta es una importante cuestión a resolver y planificar. Una posible solución es la creación de una rutina de adquisición y transferencia de datos desde los instrumentos analíticos al LIMS. La idea básica consiste en capturar los datos que produzca el instrumento analítico (no legibles por el LIMS), transformarlos en un archivo legible por el LIMS y establecer un protocolo de lectura de datos. La idea general se establece en la Figura 8 y se consigue mediante programas de los LIMS, llamémosles programas IAR (Introducción Automática de Resultados). En algunos casos (equipos modernos, mediante formatos ASCII o JCAMP-DX) se logran transferencia de datos legibles (McDOWALL

y WILKS, 1988; DAVIES, 1989; DAVIES, 1993; DAVIES, 1994a) en otros casos, será necesario crear programas especiales para lograr la compatibilidad.

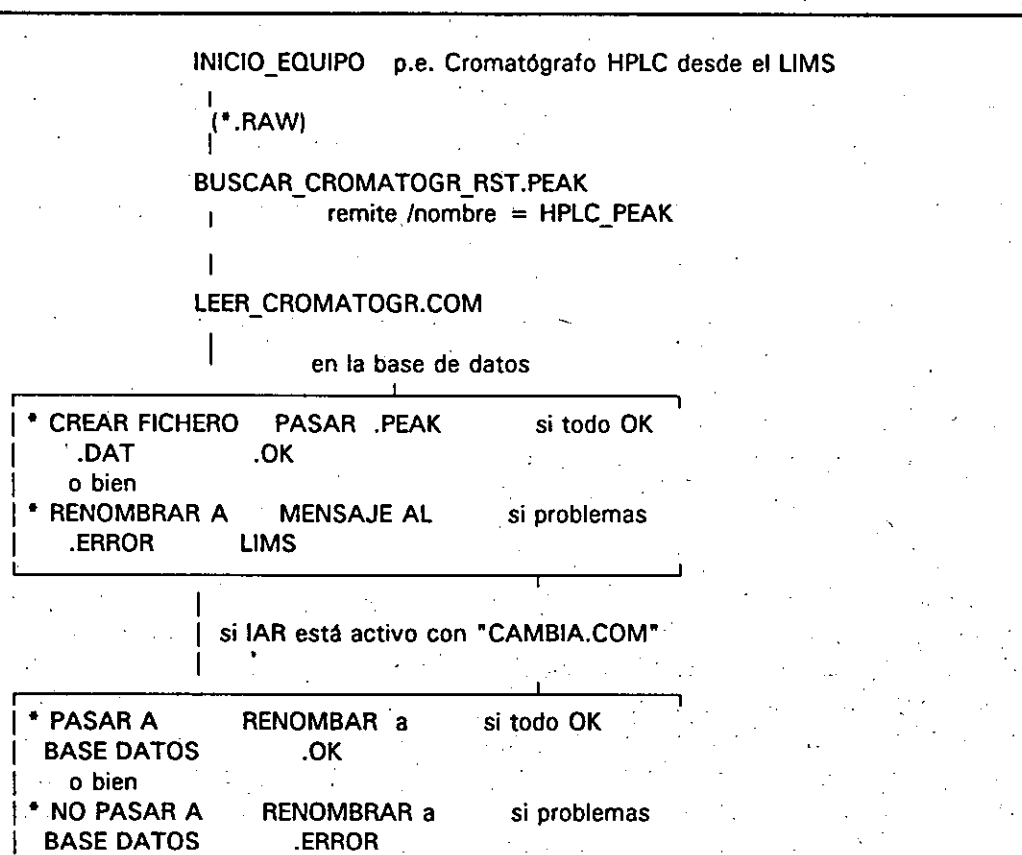


Figura 8: Ejemplo de la interconexión LIMS-equipos. Introducción Automática de Resultados

La mayoría de vendedores de software han desarrollado programas para buscar la compatibilidad de los equipos. Una solución muy frecuente es tratar de forma especial las salas de cromatografía ya que son lugares donde se genera gran cantidad de datos que hay que depurar y analizar. Perkin-Elmer (PERKIN-ELMER, 1991) ha implementado su solución mediante el uso de interfaces RS232 conectadas a un VAX central, generalmente con topología en estrella. Recientemente, ha aparecido un interesante integrador personal (Modelo 1020) que se ofrece como una solución para la conexión de cromatógrafos de gases a un PC o LIMS (PERKIN-ELMER, 1992). Este tipo de soluciones permiten que el VAX de las salas cromatográficas realicen un trabajo fuerte de depuración y se logren tiempos de respuesta menores.

La idea central es diseñar rutinas de trabajo que LIMS realice en automático para

saber si hay nuevos datos en la red y, en caso positivo, recogerlos y encajarlos en los huecos correspondientes. Por ejemplo, cuatro veces cada hora.

La Figura 8 muestra algunos detalles del proceso, tomando como ejemplo el caso de HPLC (cromatografía líquida de alta resolución).

Al finalizar el análisis de una muestra, se obtiene un fichero .RAW (raw data) donde están los datos del cromatograma. Mediante las calibraciones, integradores y programas usados en cromatografía se consigue obtener una gran depuración de los datos realmente necesarios. La depuración conduce a un fichero de datos cromatográficos seleccionados (.PEAK) y a una tabla de resultados del tipo parámetro vs. datos (p.e. Metanol _____ 2%). Sobre este fichero se aplica el programa LEER. LEER es un programa que lee la plantilla analítica de la muestra en estudio y los datos del fichero .PEAK; LEER captura los datos adecuados y los copia en un fichero .DAT que ya puede leer el LIMS. Un programa CAMBIA.COM introduce los datos capturados por LEER en la Base de Datos del LIMS y renombra el fichero como .DAT (datos). Si hay problemas durante la lectura de los datos, el proceso se para y se genera un fichero con los códigos de error y las causa más probables; también se crea un fichero con datos (incompleto) con extensiones del tipo .ERROR. El encargado del LIMS deberá corregir este error y actuar en consecuencia.

3.- ARQUITECTURA DE UN LIMS

3.1.- PLANTEAMIENTO DEL LABORATORIO

Se analiza aquí, de forma necesariamente somera, cómo pueden ser las soluciones que permitan instalar un LIMS en un laboratorio. Se hará desde el punto de vista de la arquitectura o hardware.

Dada la extensión que supone entrar en los aspectos técnicos propiamente dichos, sólo se presentarán nociones indispensables para evaluar lo que las casas comerciales ofrecen. No olvidemos que el laboratorio "contratará" a alguien para que instale todo el sistema informático; departamentos de Informática y/o Procesos Avanzados serán quienes lleven el mayor peso en las decisiones. El laboratorio deberá comportarse como un cliente que diga: "... necesito esto, esto y eso..."; idea imbuida también en el trabajo de Cooper (COOPER et al, 1992)

De ahí que tener muy claras las posibilidades reales y lo que se desea realice el LIMS sea lo más importante para los responsables del Laboratorio. El resto, correrá por cuenta o bien de otros departamentos más adecuados de la Empresa, o bien de grandes firmas comerciales, quienes en definitiva, estudiarán el problema y lo resolverán. Resulta evidente que previamente a la adquisición habrá de realizarse un análisis de costos y

beneficios. Un ejemplo bastante extenso fue presentado en un buen tutorial por Stein (STEIN, 1991).

Desde el punto de vista del Aseguramiento de la Calidad en un Laboratorio, la red local de informática (LAN) es una "caja negra" de la que sólo se estudia qué entra y qué sale. Se analizarán la seguridad y la benevolencia del sistema, esto es, adecuación o no a las necesidades del Laboratorio.

Ante todo, el Laboratorio y, por extensión, la Empresa, debe exigir indefectiblemente una amplia garantía por parte de los suministradores, un contrato óptimo y riguroso de: mantenimiento, actualización, mejoras, ampliación del software, etc. Será interesante visitar soluciones ya existentes en otras compañías y siempre adaptar los ofrecimientos del vendedor o suministrador a nuestras necesidades, no a la inversa.

3.2.- PLANTEAMIENTO DE LA RED LOCAL

Desde el punto de vista del hardware, ¿qué es el LIMS?. El LIMS (software + hardware) es una red local jerarquizada de informática aplicada al laboratorio. En aproximación grosera, podemos decir que es un conjunto de máquinas, ordenadores y cables.

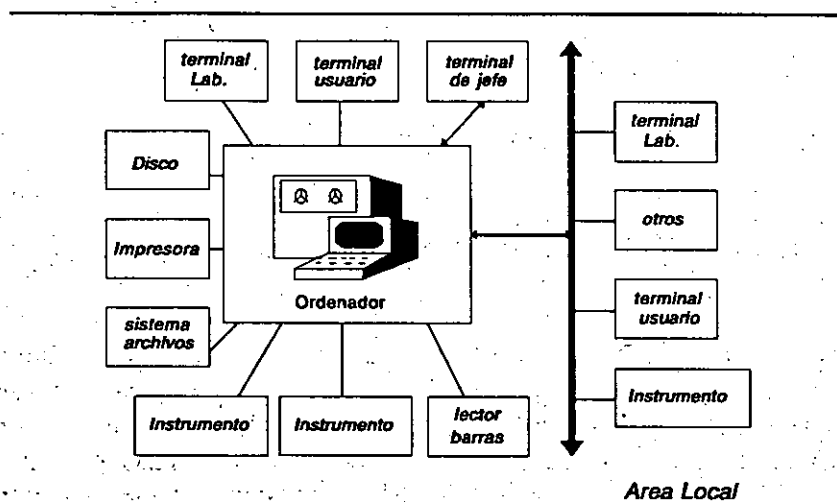


Figura 9: Esquema conceptual del hardware del LIMS

Una configuración conceptual del hardware del LIMS, se muestra en la Fig. 9. Al ordenador central están conectados todos los instrumentos y periféricos que el laboratorio puede precisar. Se aprecia la posibilidad de conectar el LIMS a otros sistemas de la planta o empresa a través de un sistema más o menos grande representado por un LAN. Este

esquema puede ser más complejo ya que la distribución espacial (hardware o arquitectura) deberá adaptarse a las necesidades de cada laboratorio. Un ejemplo se presenta en la Figura 10 señalando la necesidad de conexiones entre los PC, instrumentos o periféricos con el dispositivo central. Destacar tan sólo que ésta puede hacerse a través de una terminal (pantalla + teclado), mediante otro PC, mediante conexión directa o "servers" (servidores). Estos últimos pueden gestionar el sistema de seguridad, tránsito de

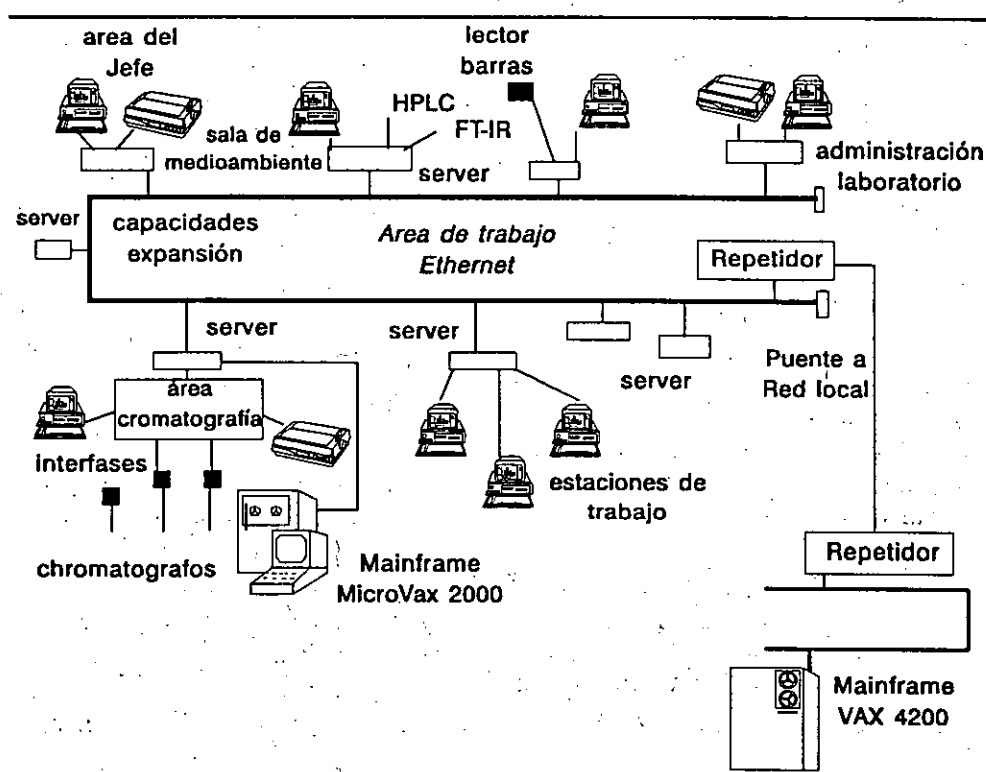


Figura 10: Esquema de la arquitectura de un LIMS

información, prioridad, adquisición de datos o jerarquización de operaciones. Es importante que los server estén bien organizados para conectar con todos los instrumentos que tiene "conectados" y desempeñar bien su trabajo.

Puede definirse un LAN (DESSY, 1982) como un conducto de comunicación que permite conectar varios terminales, ordenadores, discos, impresoras, copiadoras, aparatos inteligentes y otros sistemas electrónicos sobre ciertas distancias. La transmisión puede hacerse desde 500 m. a decenas de kilómetros a velocidades de datos entre 10 kbits/s a 10 Mbits/s. Estos amplios rangos dependen de las tecnologías usadas.

Una red de ordenadores (o computadoras) puede definirse (MAVECO, 1987) como cualquier interconexión que haga uso de canales de transmisión entre un conjunto de nodos configurado por computadores, miniordenadores, microordenadores y terminales, inteligentes o no, con facilidades de comunicación entre sí. Los mensajes viajan a través de la red usando un protocolo predefinido. Las funciones básicas de un nodo de la red son el envío y/o recepción de mensajes y proveer servicios de procesamiento de información.

Una definición algo más avanzada que cables y máquinas podría ser la dada por Levy según la cual (LEVY, 1989) puede definirse un área de trabajo jerárquica de ordenadores para el laboratorio como el uso de diferentes niveles de computadoras para las varias aplicaciones requeridas y para cubrir el rango de aplicaciones desde control experimental (adquisición de datos, control de variables, etc.) hasta el cálculo teórico avanzado (quimiometría). Se subraya "requeridas" porque se diseñará en función de lo que Laboratorio desee realizar, perspectivas de futuro, nivel actual de trabajo, instrumentación actual y futura, complejidad de cálculo, etc.

La red local de ordenadores surge en los años 60 como una solución para conectar ordenadores situados en lugares remotos, con el objetivo inicial de transferir datos de un lugar a otro utilizando medios de comunicación preexistentes. Luego, al consolidarse la comunicación de datos y aumentar la velocidad de transferencia se usaron estas redes para compartir los recursos de los elementos conectados a la red, dando lugar a los sistemas distribuidos. La primera red comercial fue la Trans Canada Telephone System's Data Route a la que siguió la Digital Data System de AT&T.

El LIMS puede considerarse como "hijo" del LAN. Efectivamente, dado que la organización global necesita la información de forma rápida y fiable para alcanzar sus intereses estratégicos, debe estructurar cómo gestionarla y usarla. A nivel global de la Empresa, se suele hablar de MIS (Sistemas de gestión de la información, Management Information System). En ellos podemos apreciar tres bloques en la arquitectura (WARNER, 1990):

- a.- Sistemas de Procesos de Datos: asisten a la organización en el planeamiento, ejecución y control de su misión (p.j. el LIMS y sistemas integrados de fabricación, CIMS).
- b.- Sistemas de soporte de Decisión (DSS): estudian y soportan los juicios y decisiones para que se tornen mucho más efectivas. Ejemplos típicos son los modelos matemáticos y simulaciones.
- c.- Automatización de Oficinas (OA): gestionan y asisten a la organización en los procesos de oficina y administrativos, también se incluyen procesadores de textos, correo electrónico,...

Con todo ello, en las redes locales se consigue de manera eficiente compartir equipos especializados de impresión, almacenamiento y proceso entre todos los componentes conectados a la red, constituyendo la solución más completa para sistemas

distribuidos localizados en un mismo edificio o en un Complejo Industrial limitado geográficamente

3.3.- ASPECTOS Y LIMITACIONES TECNICAS.

Una primera consideración debe tener en cuenta que no se pueden arrinconar o eliminar los estar en los sistemas automáticos, PCs, robots, aparatos controlados por microprocesadores, etc. que ya existan en el Laboratorio.

Si los equipos no son mucho más antiguos de 5 ó 6 años, es bastante probable que sus outputs ya sean de tipo digital y los problemas que presenten sean el de buscar el lugar y terminal adecuado para su conexión o incluso establecer un protocolo de comunicación. Los datos en modo digital son transferidos al PC, terminal o red local mediante una conexión que cumpla los protocolos RS-232C o IEEE 488 (MENENDEZ et al, 1989; WARNER, 1990; DESSY, 1982) como las más habituales y usadas.

Si los instrumentos son antiguos o no digitales (p.j. cromatógrafos) se necesitará un transductor tipo A/D (ADC) para transformar las señales analógicas en digitales y que se unan a la red local mediante las recién citadas conexiones RS-232C o IEEE 488 (DESSY, 1986). De nuevo, recordar aquí la dificultad para compatibilizar diferentes bases de datos, tipos y procedencias de datos, etc. (DAVIES, 1994b). Otro aspecto bastante desatendido son las aplicaciones quimiométricas que, a pesar de ello, resultarán totalmente complementarias a los objetivos de trabajo de un LIMS (McDOWALL et al, 1992).

La anterior aproximación "cables y máquinas" da pie para seguir avanzando en la discusión.

3.4.- TOPOLOGIAS.

Se habla de topología de una Red Local al considerar la distribución espacial y ordenación de las conexiones entre ordenadores. Los "cables" pueden ser típicamente (WARNER, 1990) sencillos de cobre, coaxiales, arrollados (twisted pairs), de fibra de vidrio, de fibra óptica. Suele elegirse el cable coaxial para cubrir las necesidades de interior de Laboratorio, ya que presenta buena protección contra interferencias y ruidos exteriores, y la fibra óptica para conectar el LIMS con el resto de la estructura informática del Complejo Industrial.

Aunque se habla de topologías "puras", lo más habitual es manejar y establecer redes híbridas que reúnan las diferentes ventajas de cada topología y permiten amoldarse a cada necesidad específica; ver p.e. la Figura 10 antes presentada.

a.- Redes en Estrella

Existe un control centralizado por parte de un miniordenador, host o mainframe del que "derivan" las terminales, periféricos y/o estaciones de trabajo. Requiere una conexión física punto central-punto periférico. Estas dos últimas características suelen ser problemáticas salvo en pequeñas redes y en transmisiones a pequeñas distancias. Las conexiones suelen seguir el protocolo RS-232C y se logran velocidades de transmisión de 9600 a 19.2 kbit/s (no demasiado altas, lo que puede producir problemas de pérdidas de datos que requieran altas velocidades de adquisición (MENENDEZ et al, 1989). La red en estrella es la menos costosa de instalar. Se logran mejores resultados si se usan cables multiconductores, transmisión paralela e interfaces especiales.

Los otros dos sistemas, anillos y buses, tienen como finalidad primordial "conectar" tantos usuarios como sea posible a lo largo de un conducto único, típicamente, un cable coaxial. Para mejor entender las características, debemos tener en cuenta que la información viaja en forma de paquetes de bits que van "empaquetados" entre bits que le aporta el sistema y que dan la dirección de destino del paquete, la de procedencia y número de paquetes que conforman la información global (DESSY, 1982).

Para evitar monopolización de la red local, las longitudes de los paquetes están limitadas a un máximo y se necesitan unos sistemas en el hardware que ensamblen esos paquetes con la información (=multiplexores) o los dividan y "numeren" (=desmultiplexores).

b.- Redes en Anillo.

Una solución óptima al flujo de la información consiste en la circulación constante de los mensajes en el entorno del anillo. Si un paquete llega a un nodo y su dirección no es la de ese nodo, pasa de largo hasta que encuentra su dirección. Un paquete que no vaya cargado de información, recibirá los datos del nodo y circulará hasta encontrar su destino. Los sistemas en anillo requieren la existencia de un "Coordinador" que elimine los paquetes de información que ya han sido recibidos.

Un auxilio en los anillos son los *Tokens* o sistemas que permiten un acceso preferencial de la información al anillo, p.j. adquisición de datos. Los token (ó reservas) guardan paquetes vacíos para la adquisición de datos y que no pueden ser usados para otros menesteres. Esta combinación se suele llamar "*Token-ring*".

El comité IEEE 802 ha aprobado la arquitectura de la red local IBM Token Ring como estándar y que puede describirse como una combinación de las jerarquías en anillo y estrella, tecnología de transmisión en banda base y el camino de transmisión en un doble hilo de cobre.

c.- Redes en Bus.

Los buses son, por lo general, cables coaxiales que transportan los datos en forma digital entre las estaciones de trabajo (MAVECO, 1987).

En general, se llama "*bus*" a todo conducto de transferencia de información. Sin embargo, la arquitectura de la red en bus responde a una filosofía diferente a las anteriores; el mejor símil es el de un local lleno de gente donde sólo puede hablar una persona de cada vez. Cuando ésta acaba, en el silencio, otra u otras comenzarán a hablar. Si sólo habla una, no hay problema; si hablan más de una, existe la "detección de colisión" y todas deben callarse. En el silencio alguien comienza a transmitir y seguirá en cuanto articule unas palabras. El sistema de acceso por tiempos de acceso aleatorios intenta evitar las colisiones.

Quizá el sistema más universalmente conocido sea el bus o red "ETHERNET", que es un protocolo desarrollado por la Xerox Corp. y está basado en el protocolo IEEE-802 que opera a velocidades de 1 a 10 MB por segundo.

El funcionamiento es el siguiente: Todo paquete introducido en la red se recibe en todas las estaciones. La dirección que trae el paquete sirve para que el destinatario sepa si es para él y lo almacene adecuadamente (caso positivo). Si después de iniciada la transmisión se detecta alguna interferencia con otros paquetes se aborta la transmisión. Las colisiones se controlan en las estaciones generando instrucciones de retransmisión al azar ajustadas a las historias de las colisiones. Su topología es como la de un árbol sin raíz. No está permitido el uso de caminos alternativos. El paquete Ethernet contiene seis campos. Primero se envía el preámbulo para lograr la estabilización y sincronización del canal. La longitud del preámbulo es de 64 bits y los dos últimos siempre son 11. El último bit indica el final del preámbulo y el comienzo de los datos. Tras recibir el doble 1, los bits siguientes se introducen en la estación. Las direcciones, origen y destino de los datos identifican, respectivamente, las estaciones emisoras y receptoras.

Podemos distinguir dos tipos de redes Ethernet:

- Bus tipo Baseband (banda base): se usa una transmisión Ethernet y el protocolo Baseband en el cual sólo se puede comunicar con el canal un nodo; de todas formas, el sistema soporta varios cientos de nodos. Usan sistemas RS-232C y conexiones en serie en paralelo de 16 bits (DESSY, 1982).

- Bus tipo Broadband (banda ancha): tienen una gran capacidad de transmisión de hasta 100 canales operando simultáneamente. Si bien su velocidad de transmisión de datos no es demasiado alta, se pueden conectar hasta 10000 nodos diferentes.

Todas las topologías son complementarios. Un LAN puede usar interconexiones

tipo Baseband. A través de puertas o gateways se puede acceder a áreas locales tipo Broadband, ya que se requiere mayor capacidad de flujo. De los buses tipo Broadband, podemos pasar a redes locales tipo estrella o anillo (p.e. salas de cromatografía y espectroscopía).

El conjunto de conexiones puede realizarse empleando varios equipamientos (WARNER, 1990):

- a.- *Repetidores*: (boosters) amplifican la señal que les llega por un extremo; pueden conectar además los tipos distintos de cables. Se usan también para conectar LANs que están geográficamente alejados pero con relativamente pocas estaciones de trabajo en ellos.
- b.- *Puentes*: (bridges) analizan la información de los paquetes de información y dejan pasar tan sólo de red a red aquellos paquetes que llevan la dirección del LAN receptor. Dividen así los paquetes de información que son de circulación interna de un LAN o los que son circulados al exterior. También ofrecen un sistema de seguridad adicional a la red local.
- c.- *Conductores (Routers)*: los LAN que unan deben tener el mismo protocolo. Funcionan de una manera análoga a los puentes aunque los conductores también pueden indicar cuál es la mejor ruta de viaje. A diferencia de los puentes son algo más lentos.
- d.- *Servers*: es una palabra genérica para aquello que no se clasifica en los anteriores, normalmente son conexiones o interfaces tipo RS-232C entre sistemas automáticos, distintos tipos de ordenadores, ...

Las redes locales también pueden mejorar y aumentar sus capacidades de adquisición y almacenamiento de datos con el uso de los procesadores de punto flotante (FPP) y procesadores array (AP). También es muy frecuente usar asociaciones de buses (multibuses).

Desde el punto de vista de Aseguramiento de la Calidad, no es inherentemente importante qué tipo de topología se ha seleccionado. Las cuestiones importantes a discutir son (ANDRADE et al, 1993): (i) ¿tiene suficiente poder el sistema para capturar, almacenar y manipular todos los datos posibles del laboratorio? (ii) ¿será capaz de mantener esta capacidad incluso cuando las estaciones de trabajo estén en operación? (iii) ¿es capaz de "traducir" todos los lenguajes de los diferentes equipos? (iv) ¿son las interfaces adecuadas? (v) ¿hay diversos centros de tratamiento de datos, cuál tiene los datos en bruto? (vi) ¿tiene capacidad de back-up?

Otras cuestiones a considerar son: (i) ¿acepta expansiones futuras? (ii) ¿acepta satélites? (iii) ¿puede comunicarse con otras redes de la compañía? (iv) ¿es un sistema

centralizado o distribuido ? (v) ¿ costos ? (vi) ¿ qué opción comercial prefiere el responsable del laboratorio y por qué ?

4.- VALIDACION DE LOS LIMS.

En la exposición precedente se ha mencionado «... si está autorizado...», «... acceso permitido...». Efectivamente, la seguridad es un punto clave en todo Sistema de Gestión de Laboratorio, máxime cuando se integra en un Programa de Aseguramiento de la Calidad. Pero sobre todo, habrá que verificar que el LIMS funciona correctamente.

4.1.- NECESIDAD DE CONTROLAR EL LIMS

Hablando en general, los laboratorios industriales de las grandes empresas químicas y petroquímicas están sufriendo una fuerte evolución hacia la implementación de sistemas informatizados de gestión y hacia los sistemas de análisis controlados por ordenador. Está bastante claro que todos los esfuerzos que hace unos años se volcaban en el uso de libros de ensayos, de calibración, etc. deben ahora adaptarse y extenderse a los sistemas informáticos.

El LIMS es la herramienta básica del futuro laboratorio "sin papeles" y será el tema fundamental de cualquier auditoría realizada sobre el laboratorio. Este hecho origina una fuerte necesidad de control del sistema ya que la auditoría realizada sobre el laboratorio industrial será, en buena medida, una auditoría informática. Sin embargo, el LIMS no es la solución definitiva y por ello es importante su coordinación con el *modus operandi* del propio laboratorio.

Además de este motivo evidente, existe otra razón que llamaremos de Alta Dirección para realizar las validaciones de los sistemas informáticos: las direcciones de los laboratorios y las direcciones generales de las compañías se están concienciando cada vez más de los riesgos inherentes a la actividad informática y la necesidad de protección de las fuertes inversiones que se dedican al tratamiento mecanizado de la información.

Tal protección incluye no sólo los temas de seguridad de acceso y de manejo de la información sino también protección en las inversiones ya que hasta hace unos pocos años los departamentos de procesos de datos se sometían a un bajo o nulo control por parte de la dirección (ALONSO, 1988). De esta forma, sometiendo el LIMS a los requisitos básicos de un Sistema de Calidad o a las GLPs, deberá demostrarse la adecuación y utilidad de las inversiones en hardware y software. También pueden surgir preocupaciones en las Direcciones de los clientes referentes a la influencia o no del LIMS en los resultados

finales. Por este motivo el LIMS debe ser "asegurado" contra los errores y se debe comprobar que no influye en los datos emitidos por laboratorio (ANDRADE et al, 1994c).

A pesar de que la normativa es aún muy escasa debido a una falta de previsión de la importancia que han cobrado los ordenadores (DOHERTY, 1991; BOOGAARD y EPPLE, 1993), las tendencias más recientes propugnan que la validación es «... *operar un sistema para ganar la confianza de que actúa como se diseñó, especificó y se desea. Sistema incluye tanto soft como hardware, personal y datos implicados ...*» (CANNING, 1992). Otra definición muy interesante es (DOHERTY, 1991) «... *el proceso de determinar la operatividad, exactitud y plenitud de un sistema de ordenadores para seguir, recoger, preservar y manipular datos, libres de la varianza inducida por el sistema ...*». En resumen, «... *la validación comprueba que el sistema está haciendo lo que se supone que debe hacer y sólo lo que se supone que debe hacer ...*» (McCONNELL et al, 1992; LEVEY y LEONARD, 1993).

De todas estas definiciones, se deriva otro motivo para que sea el usuario final el responsable de la validación última: Sólo se puede comprobar que un sistema hace lo que se pretendía que hiciese cuando el sistema ya ha sido instalado en el emplazamiento definitivo y cuando se ha comenzado a operar con el LIMS de forma rutinaria y en el ambiente habitual del laboratorio. Así pues, la validación es responsabilidad del usuario final (DOHERTY, 1992), en el caso de los LIMS, el usuario es el laboratorio. No obstante, como pueden existir dudas acerca de quién es el usuario final, conviene referirse a las definiciones dadas por ASTM (ASTM E622, 1994a):

- ▶ "Usuarios del sistema" son personas que interaccionan directamente con el sistema realizando entradas y recibiendo salidas.
- ▶ "Usuarios finales" son personas que usan los resultados o productos finales o reciben salidas del sistema, pero no interaccionan directamente con él

Estas definiciones se solapan totalmente en el laboratorio y para los propósitos generales, "usuarios" implica ambos tipos, usuarios finales y del sistema.

4.2.- FUENTES DE ERROR EN EL LIMS

Hay un importante motivo para proceder con las auditorías por parte del laboratorio. Dado que en la mayoría de los casos, el desarrollo del software no es "in-house", se deduce que no se puede tener un control directo sobre su calidad intrínseca, es necesario asegurar de alguna forma que no se están generando errores.

El campo de la validación por parte de los usuarios no había sido considerada con demasiado interés hasta hace unos dos o tres años. Actualmente sí se está incidiendo en ella, en buena parte, debido a la implementación de los Sistemas de Calidad en los laboratorios. De hecho, el comité E31.40 de ASTM se había constituido en 1987 pero sólo pudo publicar su primera guía para las funciones del LIMS en 1993. Fue diseñada para ayudar a un desarrollo y/o selección adecuados de un LIMS.

La razón puede estar en la naturaleza intrínsecamente complicada de los sistemas informáticos. Por un lado el software no es perfecto; seguramente hay "budos" o errores escondidos en algún lugar que pueden no manifestarse nunca o ser evidentes. Pero deberá ser laboratorio quien demuestre que el software no produce errores apreciables (dentro de sus posibilidades razonables). Este apartado se discutirá más adelante cuando se trate de los procesos implicados en las auditorías.

Por otro lado, tenemos el hardware. Desde el punto de vista de la "maquinaria", el LIMS se ha definido como un laberinto, «... *Labyrinth of Incompatible Machinery and Software* ...» (DOHERTY, 1991), ¿por qué?

Porque, a pesar de que lo que se suele hacer es adquirir el software en una casa comercial líder en este tema y el hardware en otra casa comercial también líder en hardware, es posible que no todo el hardware sea exactamente de la misma casa comercial (por problemas de patentes, sistemas accesorios, etc.); e incluso aunque todo el hardware adquirido fuese de una sola marca, debemos contar con la "maquinaria" que ya existe en el laboratorio: instrumentos de medida, balanzas, equipos de Absorción Atómica (FAAS, GFAAS) de cromatografía (GC, LC, HPLC), etc. Este equipamiento tiene su origen en distintas casas comerciales y utilizan distintos protocolos, necesitan diferentes interfaces y tienen distintos códigos. A pesar de que el LIMS es, esencialmente, una herramienta de gestión, la comunicación con los instrumentos es una ventaja adicional. No obstante, es cierto que tal ventaja es uno de los objetivos que casi siempre se quieren implementar en el laboratorio. Por tanto, este problema debe considerarse a la hora de implementar el hardware (y el software de comunicaciones del LIMS).

Está claro, pues, que esta combinación de equipos puede crear una fuente de errores que deberá ser chequeada. Dicha combinación y su buen funcionamiento entra de lleno en el tema de la captura automática de datos (ANDRADE et al, 1993). Afortunadamente, éste es un problema que tiende a desaparecer gracias al esfuerzo de algunos fabricantes

y los protocolos standard que desarrollan instituciones como la Analytical Instrumental Association, Institute für Spektrochemie (NELSON et al, 1992; BOOGAARD y EPPLE, 1993; DAVIES, 1993; DAVIES, 1994b).

Todavía hay varias fuentes más de error; éstas inherentes a todo sistema informático y electrónico y que se pueden denominar "errores del sistema". De forma muy resumida, citaremos las principales fuentes de error ya que ésto nos permitirá justificar más tarde un test de chequeo para ver si estos errores afectan la captura y tratamiento de los datos. Existe mucha bibliografía al respecto, por ejemplo, un libro muy sencillo y conceptual para los químicos (BLACK, 1987).

Los datos contenidos en un mensaje no siempre se reciben correctamente en su destino. Por numerosas razones, se puede desvirtuar uno o más bits durante una transmisión. Así, una línea típica de transmisión de baja velocidad experimenta una tasa de error de un bit erróneo por cada 10000 bits transmitidos. Esta tasa es aceptable para muchas aplicaciones (e.g. FAX, voz humana) pero no para otras (e.g. aplicaciones financieras y científicas). Existen principalmente cuatro tipos de factores que contribuyen a la aparición de errores: (i) distancia entre componentes (ii) transmisión en entornos hostiles (iii) número de componentes implicados en la transmisión (iv) falta de control sobre el proceso

a.- Distancia entre componentes

En redes de proceso distribuido, como las aquí consideradas, entre los distintos ordenadores y periféricos existen distancias más o menos grandes.

El hecho de que los bits circulen por un cable hace que la resistencia que éste opone al paso de los impulsos eléctricos (bits) produzca una atenuación de la señal. Además, todo incremento de la corriente en un alambre produce una ampliación del campo magnético alrededor de dicho alambre, lo que puede afectar a otros cables y circuitos cercanos produciendo corrientes inducidas (i.e. errores).

Las distorsiones principales que se pueden incluir en este apartado son:

- ▶ *Aleatorias*: white noise, interferencias; ecos, ruidos de intermodulación, etc.
- ▶ *No aleatorias*: atenuación, retardo, distorsión de voltaje, etc.

Tan sólo se incide en cuatro tipos por ser los más sencillos y evidentes.

- ▶ *White noise*: o ruido de fondo (background) es bien conocido en todo proceso que use cables o lámparas. Este ruido se debe a las vibraciones de los electrones en el cable, lo que origina la emisión de ondas electromagnéticas en todas direcciones. Su importancia es directamente proporcional a la temperatura. Para mantener una buena relación Señal/Ruido deben usarse amplificadores a distancias regulares.

- **Ruido de impulso - booster noise:** es un proceso por el cual cualquier cambio de voltaje, ruido de señalización, malos ajustes eléctricos, etc. producen impulsos eléctricos que se introducen en la cadena de bits y cambian el mensaje enviado. Es un tipo de error bastante frecuente.
- **Delay time:** dado que una señal está formada por muchas frecuencias, y dado que no todas ellas viajan a la misma velocidad, no alcanzarán al receptor en el mismo instante. Esto produce la llamada distorsión por retardo (delay time) y hace preciso el uso de amplificadores selectivos.

Afortunadamente, los ordenadores actuales utilizan ya un protocolos de comunicaciones que permiten detectar y corregir este tipo de errores. No obstante, debemos ser conscientes de que están ahí (según la ley de Murphy, si algo puede ir mal, irá; y téngase presente que Murphy era un optimista).

La Figura 11 presenta un esquema donde se indican puntos de posibles errores.

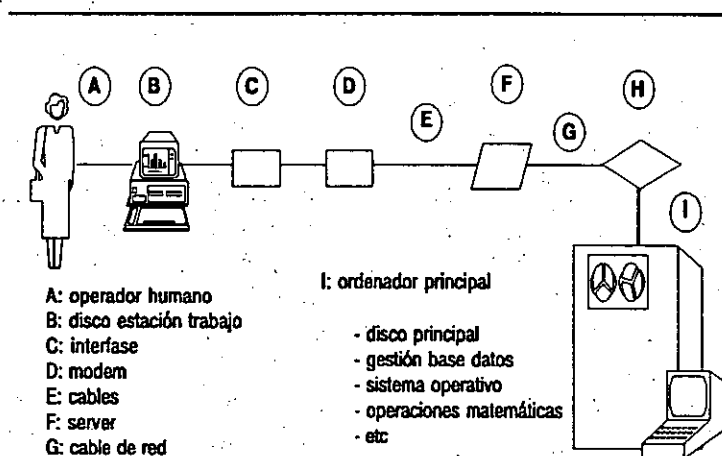


Figura 11: Lugares de la red informática donde pueden aparecer errores del sistema

b.- Transmisión de datos en entornos hostiles

Se denomina así al proceso de enviar señales aéreas mediante antenas y receptores. No es frecuente utilizar este tipo de elementos de comunicación en el laboratorio. Aplicando en un sentido amplio el término "entorno hostil" al laboratorio, deberá cuidarse de que los cables estén bien sujetos, que no estén aprisionados en ninguna esquina, que los ordenadores, pantallas, servers, interfaces, etc. estén en lugares libres de vibraciones, campos eléctricos, exposición directa al sol. En los laboratorios es necesario evitar la presencia de campos eléctricos inducidos por motores (algo muy importante en las zonas de producción), fuerzas contraelectromotrices inducidas (por centrífugas), ruido de conmutación importantes (hornos, muflas, ascensores, etc).

c.- Número de componentes implicados en la transmisión

Una transmisión que atraviesa un sistema de comunicaciones pasa a través de varios componentes, cada uno de los cuales puede introducir errores, por ejemplo, a medida que se propaga una señal por la red, debe pasar a través de conmutadores, modems, multiplexores, etc. La probabilidad de error en la transmisión aumenta al aumentar el número y disparidad de componentes.

d.- Falta de control sobre el proceso

Un buen sistema operativo (OS), ejerce un fuerte control sobre todo lo que sucede en el sistema. En el caso de la aparición de un error, el OS suspende las actividades, analiza y trata de resolver el problema. Esto puede no ser posible en el trabajo en redes o bien es posible que el sistema no sea centralizado por lo que un ordenador perteneciente a la red no tendrá la posibilidad de controlar y analizar los errores.

Es bueno traer aquí a la memoria el hecho de que los discos duros si bien se han desarrollado mucho, las tasas de error (número de bits que hay que leer antes de que pueda existir un error, son del orden de $10 \cdot 10^{12}$ bits) son bajas, pero están ahí. Dichos errores, por supuesto, han sido abordados por los autores del campo informático y puede destacarse un artículo divulgativo reciente (ASTHANA, 1994).

El "factor humano" constituye una importante fuente de errores que sólo podrá ser disminuida mediante concienciación del personal, un buen proceso de aprendizaje y sistemas de validación interna (al LIMS) como límites aceptados para valores, aprobación de los informes por dos personas diferentes (p.e. analista y jefe de laboratorio). En las primeras etapas de la instauración suelen producirse errores con cierta facilidad. Los errores de teclado siempre están presentes y no es fácil descubrirlos excepto que sean muy evidentes (MARTIN, 1992b; ANDRADE et al, 1994c).

4.3.- AUDITORIA DEL LIMS

Las auditorías del sistema informático deben ser realizadas periódicamente por personal de la compañía. Ello se debe a dos motivos fundamentales:

- 1.- Porque las auditorías realizadas por organismos externos están muy espaciadas en el tiempo. De hecho, los organismos externos ponen especial énfasis en los procesos de auditorías internas, motivo por el que las auditorías internas suelen ser el punto de partida de las externas (DOHERTY, 1991, BOOGAARD y EPPLE, 1993).
- 2.- Porque las buenas prácticas de laboratorio (CEE, 1989) y la serie de guías de calidad ISO, EN y UNE (UNE 66901, 1989a; UNE 66902, 1989b; UNE 66903, 1989c; UNE 66904, 1990) ponen especial énfasis en la necesidad de auditorías internas periódicas. Estas auditorías son una etapa fundamental en todo sistema de calidad. Especialmente, la guía ISO 9002 (ISO 9002, 1994) o la EN 29002 (EN 29002, 1989a) dedica un apartado completo a establecer los términos de las auditorías internas. De la misma forma, las auditorías internas se establecen en el apartado 5.1. de la norma EN 45001 (EN 45001, 1989b) que regula las actividades del sistema de calidad en un laboratorio de ensayo. Tópico que también se recoge en la guía ISO 25 (ISO 25, 1990).

En los siguientes apartados se pretende revisar los puntos que deben considerarse desde el punto de vista del usuario (laboratorio) para proceder a la auditoría de su sistema informático.

En esta Memoria se prefiere hablar de auditoría más que de validación ya que la validación, tal y como se ha definido antes, hace especial hincapié en "procedimientos a realizar". Dado que deben incluirse estudios de la documentación existente, la auditoría es un término más amplio que engloba ambos tipos de actividades. Se establece así una analogía de jerarquías entre auditoría y validación análoga a los términos Quality Assurance y Quality Control. En términos del laboratorio, validación equivaldría a calibración de un método o instrumento, mientras que la auditoría implicaría el estudio de los errores y la comprobación del resultado obtenido analizando muestras de composición conocida (aunque no por los analistas).

Antes de centrarnos en la auditoría como tal, conviene destacar un hecho bastante frecuente. En grandes compañías la situación más normal es aquella en la que existe un departamento de "informática" (que recibe diferentes nombres) y un laboratorio analítico. Como antes se había indicado, las preguntas surgen inmediatamente: ¿cuál es la responsabilidad de cada departamento? ¿quién es el responsable del sistema informático? ¿quién debe validarlo? ¿quién debe mantener la gran cantidad de documentación generada?

4.4.- FASES EN LA IMPLEMENTACION DE UN LIMS

El punto básico de partida (FASE 0) consiste en que la Alta Dirección de la compañía decida el establecimiento del proyecto y las inversiones adecuadas. La implementación de los LIMS suele englobarse en un proyecto de automatización e informatización mucho más amplio, uno de cuyos objetivos puede ser el alcanzar la homologación de procedimientos y unificación de los modos de trabajo y resultados entre los distintos centros de la compañía.

Para ello, debe nombrarse un Director Coordinador del Proyecto o responsable general quien nombrará Delegados en cada uno de los complejos industriales de la empresa. La idea base está recogida en algunos trabajos (BROOKS, 1991; McDOWALL et al, 1988) que fue tomada por ASTM para su guía genérica (ASTM E622, 1994a). Este comité deberá tomar las decisiones pertinentes en cuanto a las etapas previas y necesarias en cualquier desarrollo y/o adquisición de un sistema informático. Un esquema aproximado de las posibles decisiones se recogen en la Tabla III.

El trabajo del comité de expertos, grupo de desarrollo o task force será el encargado de la supervisión, control y ejecución de las decisiones de la cúpula directiva de la compañía (o laboratorio). Es muy conveniente que el grupo sea estable y que esté encargado de la coordinación de todos los proyectos de automatización que se aborden. Será un grupo multidisciplinar sin dependencia orgánica de departamentos y con ramificaciones en el staff directivo. En esencia, de lo que se trata es de coordinar y evitar colisiones de intereses cuando se tratan de establecer distintos proyectos de la Tecnología de la Información en la empresa.

Este grupo sería el encargado de realizar auditorías, validaciones, establecimiento de protocolos y archivado de la información; motivo por el cual parece que su ubicación más adecuada es una dependencia orgánica de Gestión de Calidad. (McDOWALL, 1994c; McDOWALL, 1994d; ANDRADE y McDOWALL, 1995).

En los siguientes párrafos se esquematizan las etapas básicas en la instauración de un LIMS. En cada una se pretende destacar cuál es el papel del laboratorio. En mi opinión, resulta más agradable e instructivo presentar tanto los párrafos anteriores como los que siguen de forma positiva, esto es, presentando objetivos a cumplir y razonando su porqué más que presentando un listado de puntos que serán investigados por los auditores. La línea del diálogo y la información es una de las bases fundamentales de un SAC y de la implementación de un sistema revolucionario como es el LIMS para el personal del laboratorio.

1ª ETAPA: Definición del proyecto

Se persigue definir el proyecto implicando a todas las partes de forma que usuarios y técnicos alcancen un consenso entre las necesidades, objetivos finales,

Tabla III: Decisiones de Alta Dirección y Comité de expertos para implementar un LIMS

DECISIONES DE ALTA DIRECCION	DECISIONES COMITE DEL PROYECTO	DECISIONES DEL DELEGADO DEL COMITE DEL PROYECTO
política a seguir	desarrollo del plan estratégico	un delegado en cada área industrial
comienzo del proyecto	- descripción de la situación actual	
designación del Coordinador General	- período de proyecto	cada delegado dirige un grupo de trabajo en su propio área industrial
	- previsión de inversiones	
	- objetivos finales	
designación del comité de expertos	- staff a ser implicado	el delegado y el grupo de trabajo definirán sus necesidades
	- departamentos afectados	
derivar recursos económicos	definición del proyecto	
	- objetivos detallados	en el grupo de trabajo estará incluido el laboratorio
	- restricciones técnicas	
	- restricciones económicas	
establecer planning de tiempos de las diferentes etapas	- alcanzar un consenso	el delegado del laboratorio debe establecer necesidades del mismo, flujo de datos, sistemas técnicos de medida, instrumentos existentes a ser conectados al LIMS, grupos de muestras, etc
	- desarrollar un modelo general	
	- establecer grupos de trabajo en cada área industrial	
objetivos e ideas generales	decisiones de implementación	
	- ¿comprar o desarrollar el sistema?	
	- investigaciones de mercado	
	- análisis de costos	el grupo de trabajo debe establecer los diferentes niveles de accesos, restricciones del programa, entrenamiento
	- visitas a sistemas instalados	
	diseño funcional	
	- descripción necesidades técnicas	establecer condiciones ambientales para el sistema
	- previsión nuevas necesidades	
	- entrevistas con los vendedores	
	- controles a ser realizados	reparaciones o alteraciones a ser realizadas en los departamentos antes de la instalación del LIMS
	- identificar tipos de datos a ser manipulados, fuentes de datos	
	- identificar entradas y salidas	etc.
	- etc.	

problemas técnicos, limitaciones, etc. Es en esta etapa donde el comité de expertos crea en cada complejo industrial de producción un grupo de trabajo en el que se integra personal del laboratorio, personal de las unidades de producción, departamento de informática, etc. De esta forma, cada complejo industrial estudia y presenta documentación de sus conclusiones. El comité de expertos deberá ponerlas en común para obtener un modelo final para el complejo en particular y un modelo general a nivel de la compañía. Es importante que en esta etapa el diálogo no sea muy técnico sino más bien

a nivel de usuario. Aunque debe evitarse el peligro de que ésto conduzca a un proyecto completamente alejado de lo que es posible conseguir técnicamente.

2ª ETAPA: diseño funcional e implicación del laboratorio

Es una definición exacta y concisa a un nivel técnico elevado de los requisitos que la compañía va a exigir. El comité de expertos deberá decidir acerca de que opción es la más adecuada: la compra de sistemas comerciales o el desarrollo "in-house". En cualquier caso, debe darse solución a las necesidades antes diseñadas y que se habrán documentado en un proyecto. Si la decisión es la compra (debido a problemas de costos, desarrollo o implementación del modelo in-house), deberá establecerse una investigación de mercado. Una tendencia generalizada es la de acudir a suministradores de hardware y software que ya hayan implantado sistemas de calidad según ISO 9001 (COLOMINA, 1992). De esta forma, podemos estar seguros de que las adquisiciones tienen un mínimo de fiabilidad, seguridad y garantía.

En el diseño funcional deben contemplarse las necesidades de cada centro de producción a partir del modelo general. Dado que en esta etapa es donde se establecen todos los flujos de información (inputs y outputs), el laboratorio tiene un papel fundamental como usuario y máximo proveedor de los datos de calidad. Por parte del laboratorio conviene personalizar la responsabilidad en una persona que, además, será el encargado de realizar los primeros estudios con el LIMS, estudiar su funcionamiento, aplicaciones, posibilidades, programación, creación de plantillas analíticas, etc. Es una etapa importante para tratar de evitar los posibles errores inherentes al sistema informático o desarrollos inadecuados y que antes se han mencionado brevemente.

Se ha preferido detenerse brevemente en estos pasos previos ya que aunque son fundamentales para superar con éxito las auditorías informáticas, pueden no ser responsabilidad directa del laboratorio. Discusiones más extensas se encuentran en la bibliografía actual (p.e. ASTM E623, 1994b; ASTM E624, 1994c; ASTM E625, 1994d; ASTM E626, 1994e).

En conclusión, las etapas iniciales en la implementación del LIMS son responsabilidad fundamental del departamento de informática y del comité de expertos. No obstante, resulta interesante que el laboratorio tenga copias (controladas) de la documentación donde se detalla en lenguaje sencillo los objetivos que se pretenden cubrir y las operaciones que deberá realizar el futuro LIMS. Esta idea se refuerza al abordar el tema de las versiones actualizadas o el de aplicaciones específicas a petición del laboratorio pero que son competencia del departamento de informática. Este departamento deberá ser quien realice la "validación técnica" mientras que el laboratorio realizará la "validación de objetivos cumplidos". Cuando la naturaleza de la aplicación lo requiera, su desarrollo podrá ser objeto de un proyecto amplio cuya realización será misión del departamento de informática. El laboratorio recibirá abundante documentación a nivel de usuario y entrenamiento (si se considera necesario) y realizará la validación tras su puesta en

operación.

3ª ETAPA: implementación del LIMS

La siguiente etapa en la implantación del LIMS es el montaje del hardware, instalación del software y primeras pruebas. Es un momento importante para el laboratorio ya que se tratará del primer contacto físico entre éste y el LIMS. Debe exigirse gran cantidad de información y documentación así como entrenamiento del personal del laboratorio por parte del suministrador. Especialmente, el responsable del LIMS en el laboratorio debe conseguir un profundo conocimiento del sistema (aplicaciones, programación, back-up, problemas más habituales, configuración, nivel de acceso de los usuarios, borrado de archivos, etc.). El suministrador debe proporcionar entrenamiento completo, aportando documentación referente a descripciones del programa, del equipo, mantenimiento de los ordenadores, seguridad y solución a los pequeños problemas.

Debe aprovecharse la expectación y animación creada en la plantilla del laboratorio para involucrar directamente al personal. En este momento debe producirse una fuerte colaboración entre el suministrador, el laboratorio y el departamento de informática para adaptar la aplicación específica al laboratorio personalizando los menús, pantallas de ayuda, niveles de acceso de cada nivel de usuario, programar el flujo normal de las muestras, automatizar el trabajo programado, optimizar los lectores e impresoras de códigos de barras, la generación de informes, etc. Es una etapa lenta que implica la colaboración del departamento de informática, del suministrador y del laboratorio (EDWARDS et al, 1991).

Suele ser necesario crear algún programa intermedio que capture los datos de equipos antiguos, los convierta en el formato adecuado y los transfiera a LIMS. También es necesario establecer el proceso de captura automática de datos (IAR).

De todos estos desarrollos debe guardarse documentación porque estas sí son acciones que implican directamente al laboratorio. Deben implementarse los procedimientos de aprobación de datos y los temas de seguridad de acceso a la información. Será responsabilidad del jefe del laboratorio establecer los distintos cursos de entrenamiento de acuerdo con los distintos niveles de acceso a los datos de cada persona, los cuales deberán alcanzar a los usuarios de todos los turnos de trabajo, así como a los usuarios externos.

En esta etapa deberán redactarse los Procedimientos estándar de operación (SOPs) que normalicen lo arriba descrito. Como parte integrante de los SOPs (o a modo de anexo) deberá incluirse una descripción general del sistema y objetivos principales así como toda la documentación aportada por el suministrador. Los SOPs estarán sometidos al proceso normal de la documentación de un sistema de calidad (formato definido, aprobaciones, actualizaciones, revisiones, copias controladas, archivo y vigilancia de los originales, entre otros detalles).

En mi opinión, los SOPs deben escribirse de forma sencilla, a nivel de usuario y deben ser breves, de forma que su lectura sea factible para el personal no especializado y para que la plantilla no familiarizada con temas informáticos pueda captar las ideas fundamentales.

Según Martin (MARTIN, 1992b) uno de los problemas fundamentales en el uso rutinario del LIMS es el error en la transcripción de resultados. Precisamente, éste es uno de los motivos por los que la implementación de la captura automática de datos es tan importante.

Es frecuente que aparezca un fenómeno de disminución de la ilusión al comenzar a trabajar rutinariamente con el sistema LIMS, determinado por el cambio radical que se produce en el *modus operandi* del laboratorio. Frente a la ilusión inicial puede detectarse un período de desilusión que lleva incluso a un cierto rechazo del LIMS. Ello no debe sorprender puesto que las primeras pruebas son ciertamente complicadas, no tanto por la dificultad que pueda suponer el manejo de un sistema informático sino porque (ANDRADE et al, 1994c):

- ▶ Debe realizarse trabajo por duplicado manteniendo datos en el sistema tradicional al tiempo que en el LIMS.
- ▶ Debe intentar minimizarse el impacto de las pruebas ya que suele haber muchos fallos (e.g. bloqueos, lectores de códigos de barras que no funcionan, impresoras que no imprimen, teclas que no realizan la función debida, sistema lento, desconocimiento del personal, etc).
- ▶ El LIMS exige e impone una racionalización y estructuración en las actividades del laboratorio que, de otra forma, no sería tan acusada. Es muy frecuente que se aproveche la implementación del LIMS para introducir una mayor control y normas escritas (SOPs, GLP, ...) que el personal interpreta como causadas por el LIMS.
- ▶ Hoy por hoy, el personal de planta y del laboratorio de control de las refinerías suele ser de edades medias elevadas (40-45 años de media), estudios medios y pocas veces o nunca han manejado un sistema informático o tan sólo un PC.

Por todos estos motivos, esta etapa es un período de frenética actividad para el encargado del LIMS en el laboratorio ya que debe entrenarse él mismo, ayudar a los demás y atender al personal de la casa suministradora y del departamento de informática. Sería una buena idea que estas responsabilidades fuesen compartidas por el responsable del LIMS y por el jefe del laboratorio o bien otra persona delegada por éste. De todos los cursos realizados y actividades de formación debe guardarse documentación acreditativa.

Para facilitar el contacto, dar mayor confianza y estimular la cooperación es frecuente repartir un "folleto" a los trabajadores para que lo cumplimenten con los fallos detectados, sugerencias e ideas propias (Ver Figura 12). Los problemas detectados se canalizan al responsable del LIMS en el laboratorio y, en caso necesario, al

JMAG Laboratorio

FECHA

PAG. DE

TURNO TRABAJO

CONTROL DE FUNCIONAMIENTO DE LIMS

HORA	NOMBRE	PROBLEMA / COMENTARIO	FIRMA

ENTREGAR AL RESPONSABLE DE LABORATORIO O DEL LIMS

PROBLEMA RESUELTO POR:

Figura 12: Folleto repartido a los analistas para control de los problemas durante la implementación del LIMS

4ª ETAPA: primer ensayo general

Quando el jefe del laboratorio y el suministrador consideren que ha finalizado la etapa de implementación, debe realizarse la primera auditoría, "acceptance test" (ASTM E731, 1994f) o validación del LIMS.

La validación consiste en realizar una auditoría del sistema comprobando que tanto el hardware como el software han sido suministrados en su totalidad según el contrato de venta y que todo está funcionando correctamente. En la Tabla 4 se resumen algunos puntos que se pueden chequear en lo que a hardware se refiere. Los estudios de idoneidad del hardware son responsabilidad del departamento de informática y del comité de

expertos mencionados en las etapas anteriores.

En cuanto a la comprobación del software, aquí surge la verdadera dificultad de las validaciones del LIMS. En general, los problemas operativos que rutinariamente se puedan producir con el LIMS serán debidos a problemas de software o de manejo inadecuado. Cuál es el criterio a seguir desde el punto de vista del laboratorio ?

Tabla IV: Puntos típicos para revisar en la auditoría de hardware

Cuestiones generales	Otras consideraciones
¿estaciones de trabajo en sus lugares?	¿hay buenos sistemas de seguridad?
¿interfaces instaladas?	¿hay acceso restringido a las copias de seguridad
convertidores analógico-digitales	tipo de energía, voltaje, frecuencia, conexión a tierra
¿hay filtros de pantalla?	¿hay estabilizador eléctrico?
¿impresoras de agujas en línea?	¿hay aislamiento eléctrico?
¿impresoras láser en línea?	¿hay aislamiento magnético?
¿impresoras de códigos de barras?	¿hay humedad ambiental?
¿lectores de códigos de barras?	ventilación, refrigeración, disipación de calor
¿están los plotter?	conexiones no correctas
¿suficiente memoria RAM/ROM?	¿hay cables sueltos?
velocidad del multiplexor	¿dispone de equipo para pequeñas reparaciones?
discos magnéticos	¿hay cartuchos de tinta; usados y en almacén?
cintas magnéticas	¿copias de seguridad del software?
máxima frecuencia de señal y	otros
velocidad de muestreo	
otros	

La misión del laboratorio es comprobar y documentar que el software realiza aquello que debe; que funcionan los password y username, los menús, que genera los informes adecuados tanto en contenido como en lugar adecuados (mediante el correo electrónico), que detecta valores superiores o inferiores a unos límites prefijados, que captura correctamente los datos, etc. Ahora bien, la pregunta que surge es: ¿Podemos tener el 100% de seguridad de que el sistema funciona bien o probar el sistema al 100% de sus posibilidades? Desafortunadamente, la respuesta es no. El motivo principal para ello es que resulta prácticamente imposible comprobar todos los caminos de un programa informático (CANNING, 1992; McDOWALL et al, 1988).

La auditoría del LIMS según Doherty (DOHERTY, 1990) se puede dividir en tres etapas:

- 1.- **Auditoría:** en la cual se realiza un estudio profundo de la documentación existente. Esto abarca desde la comprobación de que no faltan datos en los listados, que se conserva el fichero original de datos y que éste no se modifica al realizar

actualizaciones o correcciones (audit trail); revisión de los SOPs (versión, actualización, aprobación, etc.); capacitación del personal (cursos, actualización de la formación, niveles de acceso, etc.).

- 2.- *Inspección*: consiste en la monitorización física del sistema en el ambiente del laboratorio (manejo de datos, seguridad, cumplimiento de los SOPs, aprobación de resultados, emisión de informes, etc.).
- 3.- *Revisión*: en este concepto, Doherty incluye una idea muy interesante y útil como es el «... *modelización del aseguramiento del riesgo según la técnica de Fitzgerald* ...». De esta forma, ha llegado a establecer que más de un 95% de los errores son debidos a errores humanos por mal entrenamiento o descuidos.

Por su parte, McDowall (McDOWALL et al, 1988) establece el proceso:

- 1.- Establecer un protocolo previo
- 2.- Realizar ensayos sencillos para "practicar con el software"
- 3.- Ensayar el sistema hasta sus límites, e.g. manejando gran número de muestras
- 4.- Ensayar el sistema para intentar "romperlo" ("break").

Esencialmente, ambas aproximaciones son iguales y se basan en el concepto de la "caja negra" frente al proceso de "comprobación" (testing) que sería el conjunto de actividades que realiza el diseñador y/o vendedor del LIMS. El concepto de "testing" hace referencia a la aproximación de la "caja blanca" (CANNING, 1992).

ASTM (ASTM E625, 1994d) hace gran incidencia en la idea de la caja negra por parte del usuario ya que establece:

- ▶ El primer ensayo general debe realizarse después de la instalación definitiva en el laboratorio y debe realizarlo el vendedor o directamente supervisado por él
- ▶ La aceptación definitiva debería darse tras un mínimo de 30 días operando con el LIMS en condiciones normales, anotando fallos y problemas (si existen). En este tiempo no debe contabilizarse los períodos de mantenimiento. Sobre el tiempo total de prueba puede calcularse un estadístico llamado "porcentaje disponible", y que es función del tiempo perdido por fallos.

En mi opinión, e incidiendo en el concepto de caja negra, la primera auditoría interna o validación del LIMS debe ser hecha por un grupo auditor el cual debe seguir un proceso similar al propuesto en la Figura 13. Dicha figura muestra el esquema general de auditorías en los laboratorios de ensayo emanado de las guías de calidad (BLACK, 1987; CEE, 1990; EN 45002, 1991) (y que se aplican a la cuestión aquí tratada si bien, éstas no lo declaran específicamente) y coincide bastante bien con las referencias antes citadas. También son de esta opinión Mowry y Doll (MOWRY y DOLL, 1994); si bien

ellos hablan de validación tipo alfa (la de los constructores) y tipo beta (la de los usuarios).

El trabajo de los auditores debe dividirse en tres fases:

Fase A: Revisión de la documentación: SOPs existentes, proposición de correcciones (si procede) y proposición de creación de SOPs nuevos (si alguno de los considerados fundamentales no se presenta). Como mínimo, deberán presentarse SOPs referentes a: responsabilidades de cada persona, planes de formación pasados y futuros para cada persona, instrucciones generales de manejo del LIMS, lista del hardware implicado, lista del software en uso, procedimientos y periodicidad del back-up, procedimientos de seguridad y acceso a los programas originales, datos originales y archivo de copias, procedimientos de aprobación de resultados, autorización para la emisión de informes, procedimientos en caso de contingencia o desastre, procedimientos para informar de problemas y buscar su solución.

Algunos de estos temas pueden ser competencia principal del departamento de informática, pero el laboratorio deberá tener copia actualizada de dichos temas.

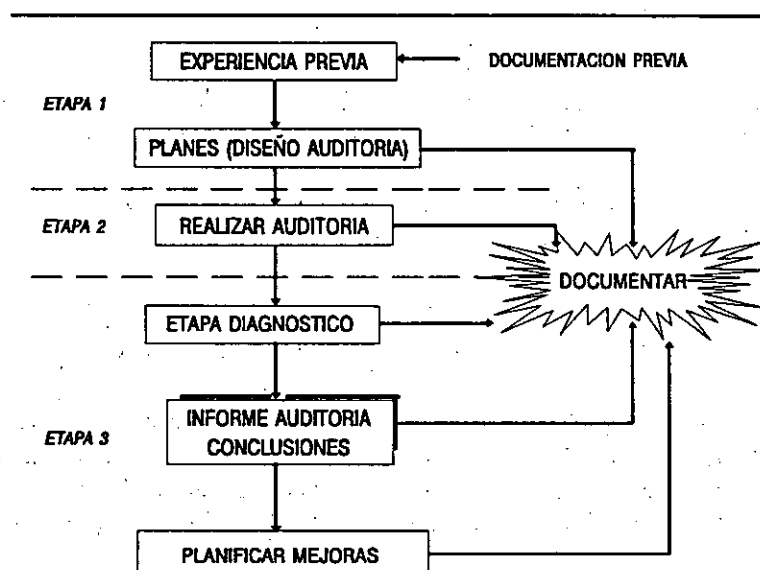


Figura 13: Esquema del planteamiento general de las auditorías

Fase B: Es la fase de la validación propiamente dicha y que, típicamente, consistirá en:

- ▶ Comprobar cómo se ajustan la realidad y los SOPs escritos
- ▶ Verificar los listados de hardware y software
- ▶ Comprobar que la actualización de datos no borra el fichero original sino que crea una copia nueva actualizada y mantiene el fichero original
- ▶ Realizar un test para comprobar que las operaciones matemáticas son correctas
- ▶ Seguimiento de un conjunto de datos para comprobar que el informe final obtenido por LIMS coincide con el realizado manualmente, comprobar que los datos del informe son correctos y que se remite a las direcciones adecuadas
- ▶ Dado que el hardware puede producir modificaciones en los datos, resultará muy interesante someter un "conjunto delicado de datos" a todo el proceso informático y ver qué sucede. Un ejemplo sería tomar un espectro o un cromatograma de un material de referencia en el cual alguna de las señales estuviese exactamente en el límite de detección (tres veces la desviación estándar del ruido de fondo) y proceder a su captura y procesamiento automático mediante el sistema. Deberá observarse si el espectro (o el cromatograma) obtenido y almacenado (o enviado o reproducido) son exactamente iguales.

Esta idea está basada en una tendencia actual que es la de validar las interfaces e integradores de cromatografía (McCONNELL et al, 1992; DYSON, 1992) e incluso los server (GREEN, 1992). Esencialmente, todas estas técnicas parten del hecho de que un cromatograma de una sustancia patrón no tiene porqué ser un "cromatograma patrón" debido a diferencias en los instrumentos y en los laboratorios (hay que aceptar que sucede igual con los espectros si bien el tratamiento es más complicado). Así, lo que se propone en las referencias citadas es crear un cromatograma patrón mediante el uso de impulsos eléctricos. Las pilas que originan tales impulsos tienen trazabilidad hasta patrón internacional y sí que producen "cromatogramas" patrones y reproducibles en el tiempo. De esta forma, validando periódicamente la interface o el integrador podemos realizar un fácil control del sistema y detectar a tiempo pequeños fallos (FIRPO, 1993). Otra posibilidad es usar programas de ordenador para generar siempre las mismas señales (DYSON, 1992).

La idea de validación parcial se está extendiendo incluso a la validación individual de equipos instrumentales tales como los cromatógrafos. En concreto, se produce la validación de la optimización del método cromatográfico (DROUEN, 1992). Sin embargo, esto ya no es parte de una auditoría informática típica y no se tratará más aquí aunque es un tema interesante. En esta línea de conceder cada vez más importancia a cada uno de los equipos, alguna casa comercial ya ofrece el slogan "el

software está en el instrumento" (NATIONAL INSTR., 1993).

Debe señalarse que aunque esta etapa parece complicada, en realidad no lo es puesto que con una sólo prueba ya se hacen varias comprobaciones; no obstante, sí que consume bastante tiempo.

Fase C: El tercer paso es típico en todo proceso de auditorías y consiste en el trabajo privado del grupo de auditores. Deben revisar toda la documentación, repasar sus notas y discutir acerca de los problemas que han observado.

Es esencial concienciar al personal del laboratorio acerca de que las auditorías no tienen carácter represivo. Las auditorías son un medio (en realidad el único medio efectivo) para verificar que el SAC, en general, y el sistema LIMS, en particular, está funcionando correctamente. Esta concienciación no es fácil puesto que los auditores deben realizar su labor como "detectives" y esto puede levantar suspicacias. Una buena forma de enfocar este problema es comparando la necesidad de las auditorías al tema de la necesidad de las medidas de seguridad en el laboratorio (gafas de seguridad, zonas para disolventes, guantes, ...). Este es un tema común en todas las compañías que quieren instaurar un SAC y que sólo se soluciona con el tiempo y formación adecuada del personal. Siempre queda la duda de la verdadera opinión del trabajador, la que no se le ha enseñado, la suya propia y que es la realmente importante.

En la experiencia, se encuentra que personal y técnicos aceptan de mejor grado las sugerencias si antes se alaba su esfuerzo y los objetivos logrados. El equipo auditor no debe atacar nunca al laboratorio sino ser positivo, presentando claramente los problemas (sin rodeos) pero, al mismo tiempo, planteando posibles soluciones y estando siempre abierto al diálogo proponiendo plazos concretos para la solución de algunos problemas.

Toda esta actividad desemboca en el *Informe de Auditoría* que debe hacerse llegar a todos los estamentos implicados: Dirección general, Jefe del laboratorio, Departamento de informática, equipo de auditores y departamento de gestión de la calidad. En el informe de auditoría amén de las cuestiones técnicas deberán hacerse figurar puntos tales como los indicados en la **Figura 14**.

Todo el estudio hasta aquí expuesto se ha centrado en la primera validación del LIMS ya que es la más difícil dado el desconocimiento del procedimiento a seguir y dada la gran cantidad de variables a considerar y la adaptación que debe sufrir el laboratorio ante el nuevo modo de trabajo (adaptación al LIMS y a los procesos de auditoría y mayor control). En siguientes auditorías el proceso es más sencillo gracias a la experiencia adquirida, mayor confianza en el sistema y mayor conocimiento de las rutinas de auditoría. Bien es cierto que el número de nuevas cuestiones o detalles a tratar puede ser mayor. No obstante, debería hacerse de forma similar a la aquí expuesta.

JMAG Laboratorios INFORME AUDITORIA PAG / DEPTO. AUDITADO REALIZADO POR NUMERO TOTAL PAGS FIRMAS		INFORME AUDITORIA PAG / FECHA CONSIDERACIONES ACERCA DE LOS SOPs SUGERENCIAS	INFORME AUDITORIA PAG / FECHA CONSIDERACIONES TECNICAS ACERCA DEL LIMS ACCIONES FUTURAS A TOMAR ACCIONES URGENTES A TOMAR FIRMAS
--	--	---	--

Figura 14: Ejemplo de un informe de auditoría

5.- ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD ANTE LAS NUEVAS TENDENCIAS EN EL LABORATORIO.

5.1.- TENDENCIAS EN EL LABORATORIO ANALITICO INDUSTRIAL.

Dado que los deseos empresariales pasan por la reducción de costos y aumento de la productividad, la explicación de por qué la automatización del laboratorio tiene un futuro prometedor es evidente. Un sistema automático no toma vacaciones, no reclama, no exige subida de salarios, no sufre enfermedades y son enormemente ventajosos en la realización de tareas repetitivas.

Como el laboratorio tiene como misión el control de un proceso productivo, toda posibilidad que permita una mayor celeridad en el período que va desde la toma de muestra hasta la emisión de un resultado final debe ser considerada analizando los costos y ventajas, incluso aquellas no fácilmente cuantificables en los balances económicos tales como el prestigio del laboratorio, comodidad y mejora de las condiciones de los trabajadores, reducción de errores atribuibles a los analistas, etc.

5.2.- LA AUTOMATIZACION.

Puede definirse como la sustitución parcial o total de la participación humana en los procesos de laboratorio. Concepto aparecido en la década de los 1960, desarrollado en los siguientes años y con un máximo de expansión en la época actual (1980-1990) gracias primordialmente al desarrollo de la informática, microelectrónica, robótica y cibernética. La automatización en cualquiera de sus formas, permite la existencia de algunas técnicas analíticas (RMN, FT-IR, manipulación de isótopos radiactivos, son ejemplos) (VALCARCEL y LUQUE, 1988; CERDA y RAMIS, 1990).

Los objetivos básicos que quiere cubrir la automatización del laboratorio industrial son (ANDRADE et al, 1992):

- ▶ Procesamiento de un gran número de muestras sin necesidad de dedicar personal especializado en cada uno de los turnos de trabajo.
- ▶ Determinación de varios componentes en la misma muestra y, si es posible, capacidad para procesar diferentes tipos de muestras.
- ▶ Menor consumo de muestra y/o reactivos, cuestión importante ya que permite mayor agilización en la toma, transporte, tratamiento, manipulación y almacenaje de testigos de las muchas muestras estudiadas por laboratorio.
- ▶ Mejora en el cuidado ambiental, reducción de residuos
- ▶ Mayor rapidez en el procesamiento de muestras.
- ▶ Necesidades del control de procesos, especialmente en lo que hace referencia a la urgencia en la recepción de resultados.
- ▶ Mejoras en la aplicación o única posibilidad de aplicar la técnica o método analítico.
- ▶ Generación de un gran número de datos y uso masivo de la estadística.
- ▶ Participación en el Aseguramiento de la Calidad, seguridad en el manejo y procesado de información, tratamiento de datos, etc.
- ▶ Desarrollo e instauración de un LIMS, conexión con los sistemas de control de procesos generando "loops" o anillos de información.
- ▶ Disminución de la participación humana para evitar errores, disminuir costos, aumentar la seguridad, mejora de la precisión y, eventualmente, de la exactitud.

Con los sistemas automatizados en el Laboratorio químico-analítico industrial, se está acercando el concepto global de "Factory Automation" (OROBENGOA, 1987) a esta parte del proceso productivo. Se necesita gran rapidez, fiabilidad, reducción de costos (directos de personal e indirectos por reprocesado y rechazo y nula existencia de tiempos muertos debidos a la espera de datos. Considerando al Laboratorio analítico como parte de la fábrica, se extienden a él los deseos empresariales típicos.

Será bueno tener presentes una serie de definiciones dadas por la IUPAC (VALCARCEL y LUQUE, 1988):

- a.- *Sistemas automáticos*: son aquellos "que realizan determinadas acciones requeridas en ciertos puntos de una operación sin intervención humana". El sistema no toma decisiones y la secuencia de operaciones es la misma. No tienen sistema "feedback".
- b.- *Sistemas automatizados*: están concebidos para tomar decisiones con la ayuda de un sistema "feedback", sin la intervención humana. Tienen una secuencia operacional diferente para cada situación (muestra). Los sistemas se auto-chequean, se auto-calibran y tienen mayor independencia que los sistemas automáticos. A veces se les llama "completamente automáticos". Esta última expresión es algo conflictiva ya que hoy son muy pocos los sistemas donde el hombre no debe actuar en algún punto (p.e. pesada, pipeteado de la alícuota inicial, fijado de condiciones iniciales,...)

Como principales inconvenientes que deben contrapesarse con los beneficios (directos e indirectos) en el proceso de automatización están:

- ▶ Alto costo de adquisición de los sistemas
- ▶ Cuanto mayor sea la automatización, menor es el contacto entre el químico o trabajador con el proceso, lo que implica la necesidad de un mayor control. La facilidad de obtención de datos puede hacer olvidar la necesidad de su evaluación y del criterio del químico.
- ▶ La actitud de algunos que sobreestiman el potencial de la automatización y se embarcan en aventuras muy costosas
- ▶ Los fabricantes exaltan sus productos y suelen callar las limitaciones. En este caso, la experiencia personal recomienda dos posturas: (i) visitar otro centro de trabajo donde ya se disponga del dispositivo bajo consideración y/o (ii) exigir demostraciones por parte de la casa comercial o bien que examinen algunas muestras que nosotros hayamos preparado y/o analizado por el método tradicional, típicamente, el de referencia. Así, equipos excelentes para analizar matrices acuosas son inoperantes en matrices tan complejas como las petroquímicas.
- ▶ Algunas veces se sacrifica la calidad de algunos elementos para no disparar los

precios, lo que puede acarrear problemas posteriormente en la calidad global del sistema (p.j. ordenadores lentos o impresoras de baja calidad)

- Los sistemas automáticos son recomendables para análisis de rutina y menos para investigación o ensayos aislados salvo que las ventajas sean evidentes (FT-IR, etc). Es recomendable usarlos sólo para un determinado tipo de muestras, especialmente en la industria (equipos "dedicados").

El Consorcio de Sistemas Automáticos del Laboratorio Analítico (CAALS) fundado en EEUU entre el gobierno y la industria (KINGSTON, 1989) tiene como propósito acelerar el avance de los sistemas analíticos automáticos; mejorar la eficiencia; calidad de datos; promover la transferencia de métodos analíticos entre la industria y producir un avance competitivo en la tecnología de la medida química. Otros objetivos son el desarrollo y aplicación de técnicas analíticas automatizadas y el desarrollo de métodos estándar para los sistemas automatizados de laboratorio así como su transferencia y productividad.

Por último, en referencia a los procesos analíticos, los puntos a considerar para plantear la adquisición de un nuevo equipo son:

- 1.- Comprobar y demostrar que el método analítico no es adecuado por alguna de las siguientes causas: lentitud, ineficacia, precisión y/o exactitud no adecuadas, necesidad de excesiva dedicación por parte de los analistas, frecuentes errores y/o reparaciones o por exigencias de los clientes.
- 2.- Comprobar, hasta donde sea posible, que los problemas anteriores se solventan con la adquisición de un sistema automático.
- 3.- Presentar como beneficio indirecto la mayor formación del personal y su disponibilidad para ejecutar otras acciones; disminución de accidentes y/o menor influencia de enfermedades profesionales (p.e. manipulación de la anilina), rapidez en la obtención de resultados, etc. Muchas veces, estos "detalles" son suficientes para justificar la inversión.

Un campo donde debe tenerse en cuenta que surgirán problemas es el relacionado con la trazabilidad. El mercado deberá diseñar nuevos materiales de referencia (ó sistemas de referencia) que permitan asegurar el correcto funcionamiento de los equipos. Entramos así en el doble campo de la Garantía y el Control de Calidad ya que estos materiales o sistemas usados para verificar la idoneidad o no del prototipo serán los que después convenga utilizar para calibrar y chequear el equipo.

5.3.- Robots.

Se define al robot como «... un manipulador reprogramable y multifuncional capaz de mover una variedad de herramientas y partes a través de una secuencia variable pero preprogramada ...» (VALCARCEL y LUQUE, 1988). En su origen fueron contruidos

para realizar movimientos mecánicos generalmente invariantes en el laboratorio (ISENHOOR et al, 1989). Actualmente, con la gran disminución de costos de la microinformática ha sido posible construir sistemas "flexibles", esto es, accesibles a la programación y ejecución de algunas tareas diferentes. Sin embargo, lo más usual, es que también estos sistemas estén aplicados a la realización de tareas rutinarias; especialmente en la automatización de las etapas previas al análisis, ya que éste es el campo más atrasado en los procesos automatizados (VALCARCEL y LUQUE, 1988, KINGSTON, 1989). El principal motivo está en la dificultad de programación, más preocupante aún cuando de "enseñarle" varias operaciones distintas se trata.

Salvo excepciones, lo que hoy conocemos como robot y empleamos habitualmente suelen ser brazos articulados que realizan un conjunto de operaciones de mayor o menor complejidad. Este es un uso erróneo según Isenhour ya que su filosofía (ISENHOOR et al, 1989) es integrar en la idea de tarea de robot desde la toma de muestra hasta la medida final y expedición de un resultado. Para eso se precisa el uso de los sistemas expertos.

El siguiente gran paso que se ha dado para con los robots está en la llamada inteligencia artificial y en sus derivados, los sistemas expertos; surgidos en los primeros años de la década de los '70 como problemas planteados en Digital Corp., N.L. Baroid, Westinghouse Electric Corp., American Express y Coopers & Lybrand (LEONARD y SVIOKLA, 1988). Todas ellas necesitaban un sistema informático que ayudase a tomar decisiones basándose en una gran cantidad de datos disponibles. Pero además se pedía que esa nueva información quedase recopilada y pudiese ser usada más tarde para tomar más decisiones.

Los sistemas expertos son una forma de inteligencia artificial en los cuales la programación no se hace en base a un programa cerrado sino que los problemas se resuelven por reglas lógicas de trabajo más que por cálculo o algoritmos como en la programación tradicional. El sistema experto manipula símbolos, reglas y conocimientos más que datos (BORMAN, 1985). Las funciones que desarrollan las inferencias lógicas sobre estas reglas se evalúan de manera que el sistema pueda alcanzar conclusiones basadas en un conjunto particular de entradas. El sistema analiza las entradas y busca en su memoria si son lógicas, en caso de que le falte algún dato lo pide y lo almacena para posteriores usos, de ahí la capacidad de "aprender" y de avanzar (LEONARD y SVIOKLA, 1988; SCHOENY y ROLLHEISER, 1992).

La principal dificultad para programar un robot es buscar y desarrollar reglas que decodifiquen las órdenes: "coge el matraz", "añade indicador", "añade reactivo", "agita", ... Por eso, hoy, los robots se emplean para tareas específicas, rutinarias, con gran número de muestras y en ensayos relativamente sencillos y su imagen típica es la que se presenta en las cadenas de montaje de automóviles, el inyector de un cromatógrafo o el inyector automático de la cámara de grafito, de gran ayuda en muchas ocasiones y diversos campos (FELDER et al, 1991; FU et al, 1988; BASAGOITI, 1989; DESSY,

1984a; DESSY, 1984b; DESSY, 1992).

Un gran inconveniente es que el robot sólo hace aquello para lo que está programado con lo que la versatilidad puede ser baja. Otro gran inconveniente es que el robot "no sabe", es decir, si hay algún fallo en alguna secuencia (incluso atribuible a causas humanas) es probable que toda la cadena de operaciones restantes vaya mal. También hay que considerar el alto desembolso económico que supone su adquisición.

Mellbin (MELLBIN, 1990) presenta dos interesantes ejemplos de dos robots surgidos de necesidades industriales. Además aporta interesantes reglas que conviene seguir para no caer en un excesivo optimismo cuando compramos un dispositivo automatizado. Su resumen puede ser (ANDRADE et al, 1992):

- 1.- La química en la que se base el método debe ser conocida y estar bien documentada. Los operarios deben entender qué está sucediendo.
- 2.- Ningún tipo de robot puede manejar todo tipo de muestras.
- 3.- Todo robot y equipo precisan un período de entrenamiento de 6 a 12 meses, cuestión ésta a tener muy en cuenta a la hora de estudiar y planificar las rentabilidades en el laboratorio industrial y a la hora de dedicar un empleado (tiempo completo o no) al aprendizaje con el sistema. Pedir garantías y ayudas a la casa comercial.
- 4.- Los robots no toman vacaciones pero se averían, debe disponerse de un buen conjunto de repuestos con el precio inicial y que el suministrador es competente.
- 5.- Después de una reparación, el motivo más frecuente de no funcionamiento es la suciedad. En el ambiente fabril, la limpieza no es fácil y puede ser adecuado disponer de un recinto especial.
- 6.- El programa de soft tendrá ayudas. El manejo de los datos debe estar bien explicado. El software del sistema deberá ser fácil de manejar. Hay que buscar la conexión con el LIMS.

5.4.- LA QUÍMICA ANALÍTICA DE PROCESOS.

Concepto importante en la línea de "modernización" del laboratorio analítico, está el de la *«Química Analítica de Procesos»*. Aunque pueda parecer novedosa, surgió en los primeros años de la década de 1950 en la industria química y petroquímica, si bien el verdadero "boom" se desarrolla en la década de los años 1980 gracias a los avances de las distintas tecnologías que la apoyan. Es un campo en el que se está avanzando y de hecho en EEUU se ha creado una fundación conjunta de investigación Universidades-Empresas para cultivar este campo que está dando excelentes resultados (RIEBE y EUSTACE, 1990). El concepto está íntimamente ligado con el de "Cualimetría" (BROWN et al, 1994)

La finalidad de la Química Analítica de Procesos (QAP) es *«... suministrar información cuantitativa y cualitativa acerca de los procesos químicos que podrá ser usada no sólo*

para monitorizar y controlar un proceso sino también para optimizar el uso eficiente de energía, tiempo y materias primas, todo lo cual hará posible minimizar simultáneamente los efluentes de planta y mejorar la calidad y consistencia del producto...» (CALLIS et al, 1987). Obviamente, éste es uno de los grandes aspectos que toca la Filosofía de Calidad.

La QAP implica dos etapas críticas: (i) la medida de los parámetros del proceso y (ii) la conversión de los datos medidos en información del proceso.

La diferencia con la Analítica Clásica estriba en que mediante la QAP y los equipos multidisciplinares que emplea se logra la identificación de las variables de calidad, se ve las que realmente influyen en el proceso (arma fundamental, la Quimiometría), reducción de costos y reducción de residuos medioambientales. Con estos equipos lograremos que un analítico entienda las necesidades de la persona que está a pie de producción, y viceversa. En este sentido, la QAP viene a ser una modalidad de los Círculos de Calidad.

5.4.1.- ¿Cuándo aplicar la química analítica de procesos?

Siempre que se quiera mejorar un producto, proceso o SAC y cuando el estado tecnológico y posibilidades económicas lo permitan. Se han aportado algunos ejemplos prácticos en procesos on-line que avalan el amplio rango de aplicaciones que puede abarcar la QAP [el mayor inconveniente es disponer de líneas para las muestras donde no se produzca la contaminación muestra-muestra, ajustar el pH, temperatura, presión, etc., (SAARI, 1987; WOLFBEIS y POSCH, 1986)].

Una integración QAP-control industrial es lo que se ha dispuesto en una fábrica de la empresa española Campofrío (SORIANO, 1991) y también propuesto por Yeager (YEAGER y DAVIS, 1992). En este campo de la Química Analítica, se están produciendo grandes avances que ya han permitido que este campo se aborde individualmente en los Review de *Analytical Chemistry* (BEEBE et al, 1993).

Un proceso industrial en marcha, no suele presentar grandes problemas y suele estar bien establecido; en estos casos suele ser difícil convencer a la Dirección de la Compañía de la conveniencia de instaurar un sistema de QAP. Será pues en la etapa de diseño del producto, de procesos o investigación operativa donde la QAP demuestre todo su enorme poder. Etapas en las que la necesidad de datos, de identificación de variables principales, optimización,...son perentorias. Será también conveniente instaurarla cuando se trate de mejorar la competitividad, calidad, minimización de paradas de procesos, fallos o productos defectuosos.

Dada la gran similitud de Filosofías entre Aseguramiento de Calidad y QAP, se complementan perfectamente e incluso se facilitan el camino; tomemos como ejemplo la cordialidad de relaciones que el SAC preconiza entre los distintos estamentos de una compañía; la Química Analítica de Procesos *necesita* un sistema de relaciones verticales

en la compañía frente al modo clásico de mandos; camino más fácil cuando el Sistema de Calidad funciona.

5.4.2.- Características de la instrumentación de la QAP.

La QAP precisa que los instrumentos de medida cumplan algunos requisitos. Los principales están en la necesidad de aparatos robustos y fáciles de manejar, disponer de pocas partes móviles (espejos, lentes, motores,...) y ser muy resistentes al ambiente agresivo de la fábrica, y que dispongan de un mantenimiento fácil. Como se usan para obtener una rápida información deberán proporcionar resultados de parámetros directamente relacionados con el proceso por lo que no se exige versatilidad. Un interesante estudio de diversos instrumentos adaptados a estas necesidades o en vías de estudio se presenta en (CALLIS et al, 1987). En esta línea, Newman (NEWMAN, 1991) propone algunos ejemplos de instrumentos portátiles de interés y cita ventajas e inconvenientes que éstos pueden presentar.

En cuanto a la protección de los instrumentos, lo normal es disponerlos en casetas adecuadas que también sirvan para los operarios. Recientemente se ha comenzado a instalar paneles aislantes (VALCARCEL y LUQUE, 1988). Si el equipo es muy caro convendrá tomar precauciones especiales como detectores de humos, detectores y sistemas antiincendios,...

Si deseamos acoplarlos a un LIMS se establecerá una buena conexión instrumento-red informática, lo cual suele estar solucionado por las diferentes casas comerciales (DESSY, 1986). Uno de los principales problemas tanto en este campo como en el de la búsqueda de estándares está en la compatibilidad tanto de componentes como de equipos. Para estudiar este problema, Salit (SALIT et al, 1994) ha propuesto el desarrollo de sistemas de análisis modulares, algo parecido a lo que se puede hacer con los software de los LIMS.

5.5.- ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD ANTE LAS NUEVAS TENDENCIAS

El avance en la implantación de sistemas automatizados, robotizados, LIMS y Química Analítica de Procesos debe producir una activación de nuevo modo de actuación en las personas implicadas en el Aseguramiento de la Calidad debido a que la informática ha trastocado el procedimiento típico de trabajo en los laboratorios.

La existencia de libros de equipos, incidencias, patrones, etc. que se postulan en las Buenas Prácticas de Laboratorio (SABATER y VILUMARA, 1998), y las gafas de calidad (normas UNE, ISO y/o EN) deben dejar paso al modo de trabajo con sistemas de redes locales de ordenadores. En consecuencia, las auditorías de calidad no pueden centrarse sólo en la inspección de estos libros, no podrán acudir al "cuarto cajón

del archivo tercero" porque, simplemente, no existirá como tal. Todo el sistema de gestión de Laboratorio se hace vía informática (léase LIMS) el cual recibe datos, los procesa y presenta el informe final. ¿Cómo diseñar un sistema de calidad en este ambiente? ¿Cómo auditarlo? A mi modo de ver, hay seis caminos principales (ANDRADE et al, 1992):

- 1.- Exhaustiva comprobación del proceso de toma de muestras y búsqueda de la muestra representativa, entendiendo como tal la más adecuada para la realización de los ensayos posteriores. Diseñar protocolos claros donde se explique cómo, cuándo y dónde tomar las muestras; precauciones a tomar y modos de transporte; efectos que se pueden producir en las muestras; caducidad; aseguramiento de la no manipulación (intencionada ó no) y consecuencias que pueden tener en los análisis las alteraciones más frecuentes ó posibles.
- 2.- Estudio y aplicación de las técnicas quimiométricas a los procesos de calibrado y ajustes de aparatos. La búsqueda de las condiciones óptimas de trabajo es un punto que no sólo atañe al fabricante ó suministrador (equipos "llave-en-mano") sino, primordialmente, al usuario. Las técnicas de optimización y diseño experimental (SIMPLEX, EVOP, Diseño factorial completo, Diseño factorial parcial, componentes principales,...) y las técnicas de calibración se vuelven necesarias en el método analítico y del SAC.
- 3.- Desarrollo y preparación de patrones y materiales de referencia por parte de agencias y organismos nacionales y supranacionales para su uso en la industria así como la extensión de los campos y materiales que abarcan. Junto a ello, la participación de los laboratorios en los ejercicios interlaboratorios son armas importantes en el SAC y que no pueden ser obviadas por más tiempo.

Los puntos dos y tres se convierten así en los verdaderos garantes de las Buenas Prácticas de Laboratorio y Sistema de Calidad. Además:

- 4.- Aplicación del análisis multivariante para reconocimiento de tendencias, PLS, selección de variables, etc.
- 5.- Exigencia de Servicios Técnicos frecuentes y rápidos por parte de las casas comerciales. El problema puede no ser la limpieza y colocación del matraz de destilación sino del microprocesador, termopar ó resistencia. Pedir la trazabilidad de aquellos componentes que puedan precisarlo (pesas patrón, termopares de calibración, ajuste de caudalímetros, galgas para calibres, etc.). Cobran gran importancia las exigencias de garantías para los equipos. Exigir manuales completos, útiles y con apoyo activo del suministrador (TSP, 1994).
- 6.- Uso de gráficas de control para detectar derivas, tendencias, desgastes, etc.

7.- Verificación de los sistemas informáticos.

Un posible esquema para realizar auditorías de estos sistemas es el presentado en la Figura 15. Este esquema puede aplicarse a todo tipo de equipos automáticos.

Un modo de auditoría técnica podría consistir en emplear una muestra ciega (material de referencia) que sea tratada como una muestra normal y aplicar algunos sencillos test estadísticos. Las cartas de control constituyen un buen punto de arranque para ver cómo evoluciona el sistema y saber qué se hace en caso de problemas; aquí entraríamos en el campo tradicional de las auditorías ya que problemas aparecidos, soluciones tomadas, personas informadas,... deben estar documentadas.

El Aseguramiento de la Calidad en el Laboratorio toma así un camino mucho más técnico que en la actualidad, orbitando más en el entorno de las aplicaciones estadísticas y quimiométricas que en la burocracia; que, por supuesto, no se puede dejar de lado.

Estas reflexiones deben aplicarse también a la instrumentación de la Química Analítica de Procesos, especialmente en lo que respecta a las cartas de control ya que por su situación y características están expuestos a todo tipo de eventos y desajustes. Sería recomendable que, periódicamente, personal del laboratorio procediese a la calibración ó chequeo de los instrumentos y que rellenasen la carta de control correspondiente. Dado que estos equipos se usan para una toma inmediata de decisiones, habrá que tener buen cuidado en realizar planes de control y mantenimiento ajustados a la realidad.

Como se trata de un área donde tienen competencias varios departamentos de la empresa (laboratorio, mantenimiento y procesos) se establecerá un Procedimiento (recogido en el Manual Corporativo de Calidad) donde se detalle hasta dónde llegan las obligaciones y funciones de cada uno. Será interesante ver cómo se cumple en la práctica habitual ya que puede ser un índice que mida el grado de desarrollo e interpretación del Sistema de Calidad. Así, áreas donde confluyen competencias de varios departamentos son "puntos calientes" que permiten estudiar si se realizan correctamente los puntos establecidos en el Manual de Calidad.

Dos tipos de cartas de control se han revelado de gran interés para la industria química: las de rango móvil y las de tipo CUSUM (HARTLEY, 1986). Especialmente estas segundas pueden realizarse sobre blancos ya que ello permite estudiar derivas en el ruido del instrumento, del calibrado (TAYLOR, 1987); en el proceso fabril, problemas de contaminación ó datos aberrantes (suelen ser errores de transcripción); etc.

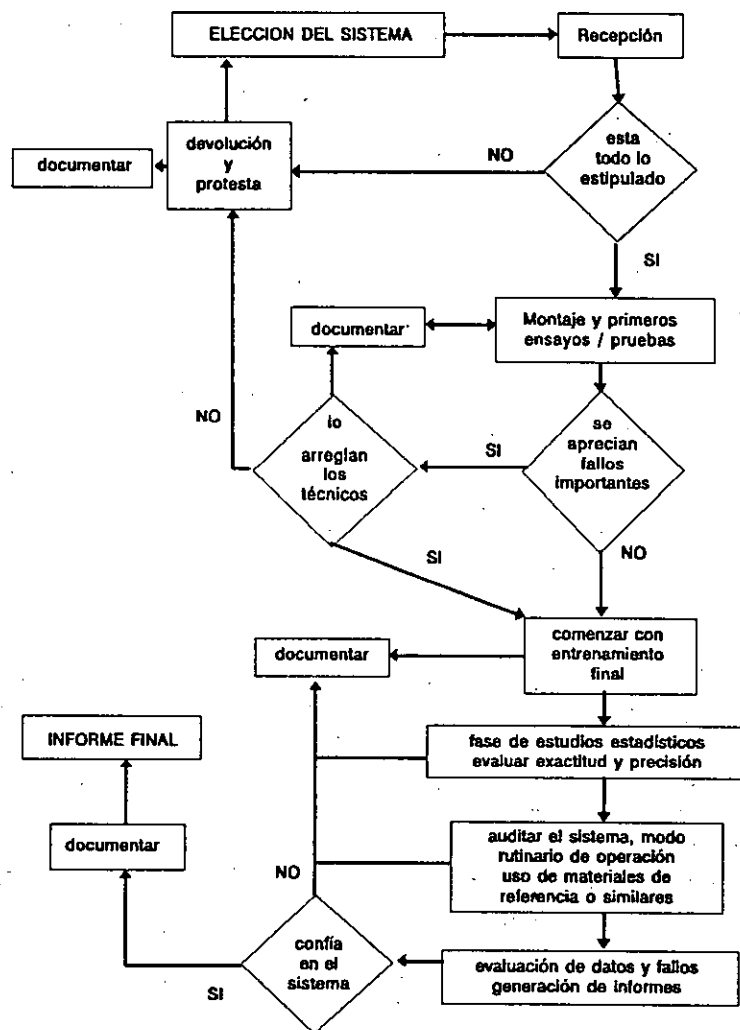


Figura 1: Esquema para la realización de auditorías a los equipos automáticos

6.- CONCLUSIONES.

- 1.- Queda demostrada la inviabilidad del Laboratorio Analítico Industrial fuera de la integración total en la Planta. De ello se deriva la necesidad de instauración de un Sistema de Gestión de la Información, LIMS.
- 2.- El LIMS ayuda y permite mayor sencillez en la implantación de un Sistema de Calidad en el Laboratorio, aumentando la productividad y favoreciendo la existencia de Círculos de Calidad.
- 3.- Es esencial adaptar el LIMS a las necesidades reales del laboratorio; ello exige pensar no sólo en el presente sino también en las posibilidades de expansión futuras. La implementación del LIMS debe realizarse mediante grupos interdisciplinares.
- 4.- El uso del LIMS hace necesario rediseñar los procedimientos operativos de las GLPs y Guías de Calidad. Ello implica hacer mayor incidencia en la aproximación de la "caja negra" para las auditorías del LIMS y sistemas automáticos. Se presentan diversas aproximaciones para la realización de las auditorías desde el punto de vista del usuario (laboratorio). Como usuario principal, es obligación del laboratorio demostrar que el LIMS "hace lo que debe y como debe".
- 5.- Se presenta una una visión de las misiones del Sistema de Calidad ante los LIMS, sistemas automáticos y Química Analítica de Procesos (donde debe existir coordinación con el resto de departamentos de la empresa).

7.- BIBLIOGRAFIA

- ALONSO, G. (1988), Auditorías informáticas. Edit Díaz de Santos.
- ALVAREZ, R., (1991), Automática e Instrumentación, 217, 59-62.
- ANDRADE, J.M.; PRADA, D.; MUNIATEGUI, S.; GOMEZ, B.; PAN, M. (1992), Química Analítica, 11(4), 253-269.
- ANDRADE, J.M.; PRADA, D.; MUNIATEGUI, S.; GOMEZ, B.; PAN, M. (1993), Laboratory Information Management (Chemom. Intell. Lab. Syst.), 21, 35-49.
- ANDRADE, J.M.; PRADA, D.; MUNIATEGUI, S.; GOMEZ, B.; PAN, M. (1994a), Afinidad, LI (449), 59-628.
- ANDRADE, J.M.; PRADA, D.; MUNIATEGUI, S.; GOMEZ, B.; PAN, M. (1994b), Afinidad, LI (450), 143-146.
- ANDRADE, J.M.; PRADA, D.; MUNIATEGUI, S.; FIRPO, G. (1994c), Laboratory Information Management (Chemom. Intell. Lab. Syst.), 26, 13-26.
- ANDRADE, J.M.; McDOWALL, R.D., (1995), Laboratory Information Management (Chemom. Intell. Lab. Syst.), en prensa.
- ASTHANA, P., (1994), IEEE Spectrum, October, 60-66.
- ASTM E 622, (1994a), Standard generic guide for computerized systems. Annual Book of ASTM Standards, ASTM, Philadelphia, PA.
- ASTM E 623, (1994b), Standard guide for developing functional requirements for computerized systems. Annual Book of ASTM Standards, ASTM, Philadelphia, PA.
- ASTM E 624, (1994c), Standard guide for developing implementation designs for computerized systems. Annual Book of ASTM Standards, ASTM, Philadelphia, PA.
- ASTM E 625, (1994d), Standard guide for training users of computerized systems. Annual Book of ASTM Standards, ASTM, Philadelphia, PA.
- ASTM E 626, (1994e), Standard guide for evaluating computerized systems. Annual Book of ASTM Standards, ASTM, Philadelphia, PA.
- ASTM E 731, (1994f), Standard guide for procurement of commercially available computerized systems. Annual Book of ASTM Standards, ASTM, Philadelphia, PA.

BASAGOITI SATRUSTEGUI, P., (1989), *Sistemas expertos en aplicaciones industriales: estructura y razonamiento*. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid.

BEEVE, R.K.; BLASER, W.W.; BREDEWEG, R.A.; CHAUVEL, J.P.; HARNER, R.S.; LAPACK, M.; LEUGERS, A.; MARTIN, D.P.; WRIGHT, L.G.; YALVAC, E.D., (1993), *Anal. Chem.*, 65, 199R-216R.

BLACK, U.D., (1987), *Redes de transmisión de datos y proceso distribuido*. Edit Dfáz de Santos.

BOOGAARD, P.; EPPLE, D., (1993), *Pharmaceutical Engineering*, March / April, 56-60.

BORMAN, S.A., (1985), *Anal. Chem.*, 57(9), 983A-990A

BRAITHWAITE, A., (1988), *European Chromathography News*, 2(5), 30-37.

BROOKS, M., (1991), *Laboratory Information Management*. (Chemom. Intell. Lab. Syst.), 13, 51-67.

BROWN, S.D.; BLANK, T.B.; SUM, S.T.; WEYER, L.G., (1994), *Anal. Chem.*, 66, 315R-359R

CALMET, J., (1986), *Técnicas de laboratorio*, 129, 164-168.

CALLIS, J.B.; ILLMAN, D.L.; KOWALSKI, B.R., (1987), *Anal. Chem.*, 59(9), 624A-635A.

CANNING, M.B., (1992), *International laboratory*, November/December, 28-30.

CEE, (1989), *Draft Council Decision/ Recommendation on compliance with principles of Good Laboratory Practices*. European Communities Official Bulletin, N° L315, (October 28, 1989), 1-32.

CEE, (1990), *Directiva del Consejo 88/320/CEE*. European Communities Official Bulletin, N° L11, (January 13, 1990), 37-50.

CERDA, V.; RAMIS, R., (1990), *An Introduction to Laboratory Automation*. Edit. John Willey and Sons.

COLOMINA, O. (1992), *Química e Industria*, 38(2), 119-120.

COOPER, E.L.; HICE, R.C.; RAHN, P.D., (1992), *Laboratory Information Management* (Chemom. Intell. Lab. Syst.), 13, 215-220.

- DAVIES, A.N., (1989), *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 37, 263-270.
- DAVIES, A.N., (1993), *Analytical Proceedings*, 30, 203-204.
- DAVIES, A.N., (1994a), *Analyst*, 119, 539-542.
- DAVIES, A.N., (1994b), XXVIII Colloquium Spectroscopicum Internationale. Recogido en el volumen especial de *Analyst*, (1994), 119, April, 73-76.
- DESSY, R.E., (1982), *Anal. Chem.*, 54 (11), 1167A-1184A.
- DESSY, R.E., (1983), *Anal. Chem.*, 55 (1), 70A-80A.
- DESSY, R.E., (1984a), *Anal. Chem.*, 56 (11), 1200A-1212A.
- DESSY, R.E., (1984b), *Anal. Chem.*, 56 (12), 1312A-1332A.
- DESSY, R.E., (1986), *Anal. Chem.*, 58 (7), 793A-804A.
- DESSY, R.E., (1992), *Anal. Chem.*, 64 (14), 733A-739A.
- DOHERTY, J.M. (1990), A practical approach to computer auditing. Presentation to 7th International GLP Congress. Cannes-France. May 1990.
- DOHERTY, J.B., (1991), *Laboratory Information Management (Chemom. Intell. Lab. Syst.)*, 13, 135-141.
- DOHERTY, J.B. (1992), System validation: regulations and operating procedures. Presentación dada en la AFI Conference, Riva del Garda, Italy, 25 June 1992.
- DROUEN, A.; DOLAN, J.W.; SNYDER, L.R.; POILE, A.; SCHOENMAKERS, P.J., (1992), *LC-GC International*, 5(2), 28-37.
- DYSON, N., (1992), *International Laboratory*, June, 36-46.
- EDWARDS, H.M.; SMITH, P.; DICKINSON, K., (1991), *Laboratory Information Management (Chemom. Intell. Lab. Syst.)*, 13, 81-89.
- EN 29002, (1994), CEN/CENELEC, European Standard, Brussels.
- EN 45001, (1989), CEN/CENELEC, European Standard, Brussels.
- EN 45002, (1991), CEN/CENELEC, European Standard, Brussels.

FELDER, R.A.; BOYD, J.C.; MARGREY, K.S.; HOLMAN, W.; ROBERTS, J.; SAVORY, J., (1991), *Anal. Chem.*, 63 (14), 741A-747A.

FIRPO, G., (1993), Laboratorio de medioambiente integrado: sistema de gestión LIMS. II Symposium internacional de metodología analítica en el campo del medioambiente. Bilbao (Spain), 25-26 Marzo.

FU, K.S.; GONZALEZ, R.C.; LEE, C.S.G., (1988). Robótica: control, visión e inteligencia. Edit. Díaz de Santos.

GILL, F., (1987), *Técnicas de laboratorio*, 136, 183-194

GREEN, A., (1992), *International Laboratory*, November / December, 21-26.

HARTLEY, T.F., (1986), *Computerized Quality Control*. Edit. John Willey and Sons.

HEARLE, E., (1991), *Laboratory Information Management (Chemom. Intell. Lab. Syst.)*, 13, 75-80.

ISENHOUR, T.L.; ECKERT, S.E.; MARSHALL, J.C., (1989), *Anal. Chem.*, 61(13), 805A-814A.

ISO-Guide 9002, (1994), International Organization for Standardization, Central Secretariat. 1, Rue de Varembe. CH-1211. Genève 20. Switzerland.

ISO-Guide 25, (1990), International Organization for Standardization, Central Secretariat. 1, Rue de Varembe. CH-1211. Genève 20. Switzerland.

KINGSTON, H.M., (1989), *Anal. Chem.*, 61(24), 1381A-1384A.

LEONARD, D.B.; SVIOKLA, J.J., (1988), *Harvard Deusto Business Review*, March-April, 91-98.

LEVEY, B.; LEONARD, W., (1993), *International Laboratory*, 13-16.

LEVY, G.C., (1989), *Spectroscopy International*, 1 (2), 32-41.

MARTIN, G.E., (1986) . *International Laboratory*, March, 44-54.

MARTIN, G., (1992a), *International Laboratory*. March, 16-19.

MARTIN, G., (1992b), *LC-GC International*, 5(7), 8-9.

MATTES, D.C. (1991), *Laboratory Information Management (Chemom. Intell. Lab.*

Syst.), 13, 3-13.

MAVECO, (1987), Enciclopedia temática de la informática. Maveco de Ediciones, S.A.

MAHAFFEY, R.R., (1991), Laboratory Information Management (Chemom. Intell. Lab. Syst.), 13, 69-74.

McCONNELL, M.; CANALES, M.; LAWLER, C., (1992), LC-GC International, 5(3), 34-38, y 52.

McDOWALL, R.D.; WILKS, J., (1988), Appl. Spectroscopy, 42 (1), 151-162.

McDOWALL, R.D.; PEARCE, J.C.; MURKITT, G.S., (1988), Laboratory Information Management (Chemom. Intell. Lab. Syst.), 4, 121-129.

McDOWALL, R.D.; LEAVENS, W.J.; MASSART, D.L., (1992), Laboratory Information Management (Chemom. Intell. Lab. Syst.), 13, 221-230.

McDOWALL, R.D., MATTES, (1990), Anal. Chem., 62(20), 1069A-1076A

McDOWALL, R.D., (1987), (Editor), Laboratory Information Management Systems; Concepts, Integration, Implementation. Sigma Press (Wilmslow).

McDOWALL, R.D., (1993a), LC-GC International, 6 (10), 612-615.

McDOWALL, R.D., (1993b), LC-GC International, 6 (11), 690-691.

McDOWALL, R.D., (1994a), Anal. Chem. 65 (20), 896A-901A.

McDOWALL, R.D., (1994b), 8th International LIMS Conference, June 1994, Pittsburg, PA, USA; (Plenary Conference).

McDOWALL, R.D., (1994c), Laboratory Information Management (Chemom. Intell. Lab. Syst.), 26, 37-42.

McDOWALL, R.D., (1994d), DART 94 (Data Handling, Automation, Regulation and Technology Conference), 24-25 October 1994, Amsterdam; (Plenary Conference).

MEGARGLE, R., (1989), Anal. Chem., 61(9), 612A-621A.

MELLBIN, G., (1990), Anal. Chim. Acta, 238, 71-77.

MENENDEZ, R.; ORTEGA, M.G.; PUERTAS, I.; VICTORIA, L., (1989), Técnicas de laboratorio, 149, 211-217.

MOWRY, D.; DOLL, G., (1994), *International Laboratory*, November/December, 17-20.

MURPHY, M., (1991), *Laboratory Information Management (Chemom. Intell. Lab. Syst.)*, 13, 37-41.

NATIONAL INSTRUMENTS, (1993), *Commercial Catalogue*. Austin, TX, USA.

NELSON, D.C.; VAUCIUNAS, V.; LYSAKOWSKI, R.; DUFF M., (1992), *International laboratory*, November/December, 32-38.

NEWMAN, A.R., (1991), *Anal. Chem.*, 63 (11), 641A-644A.

OROBENGOA, A., (1987), *Dirección y Progreso*, 95, 67-72.

PERKIN-ELMER, (1991), *ACCESS-LIMS, Información de PERKIN-ELMER. Comunicación Privada*. 1991.

PERKIN-ELMER, (1992), *Información acerca del Integrador Personal Modelo 1020*, Perkin-Elmer, Madrid.

RIEBE, M.T.; EUSTACE, D.J., (1990), *Anal. Chem.*, 62(2), 65A-71A.

RYAN, J.F., (1986), *R & D Magazine*. July 1991, 59-61.

RYAN, J.F., THOMPSON, M.R.; MILANO, M.J., (1991), *American Laboratory*, July, Separata privada

SAARI, L.A., (1987), *Trends in Analytical Chemistry*, 6(4), 85.

SABATER TOBELLA, J.; VILUMARA TORRALLARDONA, A., (1988), *Buenas Prácticas de Laboratorio*. Edit. Díaz de Santos.

SALIT, M.L.; GUENTHER, F.R.; KRAMER, G.W.; GRIESMEYER, J.M., (1994), *Anal. Chem.*, 66 (6), 361A-367A.

SCHOENY, D.E.; ROLLHEISER, J.J., (1992), *International Laboratory*, March, 21-23.

SORIANO, A., (1991), *Automática e Instrumentación*, 217, 87-89

STAFFORD, J.; WALTER, G., (1992), *LC-GC International*, 5 (5), 8-10

STEIN, R.R., (1991), *Laboratory Information Management (Chemom. Intell. Lab. Syst.)*, 13, 15-36.

TAYLOR, J.K., (1987), *Quality Assurance of Chemical Measurements*. Lewis Publishers.

TSP-Thermo Separation Products, (1994), *Analysis Europe*, December, 48

UNE 66901, (1994a), AENOR, Serrano 150, Madrid.

UNE 66902, (1994b), AENOR, Serrano 150, Madrid.

UNE 66903, (1994c), AENOR, Serrano 150, Madrid.

UNE 66904, (1994), AENOR, Serrano 150, Madrid.

VALCARCEL, M.; LUQUE DE CASTRO, L., (1988), *Automatic Methods of Analysis*. Edit Elsevier.

WARNER, S.A., (1990), *Anal. Chem.* 62, 389A-396A.

WOLFBEIS, O.S.; POSCH, H.E., (1986), *Anal. Chim. Acta*, 185, 231-237.

YEAGER, R.L.; DAVIS, T.R., (1992), *Hydrocarbon Processing*, March, 89-91.

ZIEGLER, E., (1986), en HULANICKI (Editor), *Euroanalysis V: reviews on Analytical Chemistry*, Akadémiai Kiadó, Budapest.

V.- EVALUACION ESTRUCTURADA DE UN PROYECTO DE AUTOMATIZACION. ¿METODOS MANUALES O AUTOMATICOS PARA LA DETERMINACION DE LA DENSIDAD EN DESTILADOS PESADOS DEL PETROLEO?

- 1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA
- 2.- METODO CLASICO DE MEDIDA
- 3.- PROCEDIMIENTO SEMIAUTOMATICO CONSIDERADO
- 4.- ESTUDIOS QUIMIOMETRICOS
- 5.- BALANCES ECONOMICOS
- 6.- CONCLUSIONES
- 7.- BIBLIOGRAFIA

1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente, la Química Analítica está atravesando una etapa de rápida evolución debido fundamentalmente a rápidos avances en ciencias afines y de las que hace uso. Estos rápidos avances se centran principalmente en:

- ▶ Límites de detección alcanzados por la instrumentación actual
- ▶ Informática aplicada a la adquisición y tratamiento de datos
- ▶ Aplicaciones estadísticas (Quimiometría)

Evidentemente, esto supone un reto para los químicos analíticos no sólo en cuanto a búsqueda de nuevos y más sensibles métodos de análisis sino también (y lo que es tan importante) en trabajar con la adecuada exactitud y precisión.

Ahora bien, aceptando que el método analítico es selectivo y sensible, se plantean preguntas que suponen retos no menos importantes que los anteriores:

- ▶ ¿Es el muestreo adecuado?
- ▶ El laboratorio analítico, ¿trabaja en ambiente limpio?
- ▶ ¿Existe una buena cadena de custodia de la muestra?
- ▶ ¿Existe buena conservación de la muestra, alejada de fuentes de contaminación y tratamientos inadecuados?
- ▶ ¿Es lo suficientemente bueno el material auxiliar tal como pipetas, buretas, matraces, etc.?; ¿está lo suficientemente limpio?
- ▶ ¿Es el método lo suficientemente exacto y preciso?
- ▶ ¿Es aplicable el método de forma rutinaria por personal no especializado?
- ▶ ¿Hay guías de exactitud y precisión o debe establecerlas el propio laboratorio?

Con respecto a las últimas preguntas, en mi opinión, se ha hecho poco énfasis en ellas (ANDRADE et al, 1995) y son los aspectos que se abordan en este Capítulo.

A lo largo de distintas colaboraciones que el Departamento de Química Analítica de la Universidad de La Coruña ha tenido con diversas industrias, ha encontrado que algunos métodos analíticos que provienen de excelentes trabajos científicos, son poco aplicables en la rutina industrial. Son métodos "demasiado académicos" y "poco robustos". En este aspecto, uno de los principales problemas que se ha visto en las industrias químicas es la toma de la muestra adecuada y representativa. Así pues, si aceptamos la distribución de errores propuesta por Taylor (TAYLOR, 1987), los errores en la toma de muestra (recolección, transporte o almacenamiento) hacen inútiles los grandes esfuerzos posteriores.

Por otra parte, con demasiada frecuencia, se cae en la compra indiscriminada de equipos que no resultan todo lo efectivos que sería de desear en cuanto a mejora de la productividad y/o facilidad de manejo y control de cara a su posterior introducción en los SAC. Si las cuestiones antes planteadas no se tratan de responder antes de la compra, pueden aparecer "*problemas inesperados*" en los proyectos de automatización del laboratorio (McDOWALL, 1994).

El caso práctico aquí presentado realiza una comparación crítica desde diversos puntos de vista de un método clásico y normalizado para la determinación de la densidad del petróleo y productos líquidos del petróleo (ASTM D1298, 1995) frente a un procedimiento semiautomático de reciente presentación en el mercado. Se aplicarán principios quimiométricos, económicos, y de productividad para evaluar su adecuación a las necesidades del laboratorio industrial. El tipo de muestras que se someten a estudio son fracciones pesadas de destilados del petróleo (e.g. fuel-oil, crudo reducido, slurries, gas oil pesado, etc.). Este tipo de estudios deberían aplicarse de forma rutinaria antes de la adquisición de los equipos instrumentales.

El hecho de haber elegido la densidad (gravedad específica), se debe a que es una variable que se mide en todos los productos del campo petroquímico y se emplea como uno de los indicadores importantes para establecer la calidad de los productos y, su precio final. La densidad, es el parámetro más profusamente determinado en las refinerías y resultaría muy interesante disponer de algún sistema automático fiable, rápido y cómodo de su medida.

La dificultad principal (que se irá poniendo de relieve a medida que se realicen las discusiones) estriba en que se va a trabajar con valores de densidad para los cuales no existe normativa aplicable en cuanto a guías de exactitud y precisión. Como se verá, esto obliga a cada laboratorio a afrontar el establecimiento de dichos parámetros, al menos, desde el punto de vista del Control de Calidad.

2.- METODO CLASICO DE MEDIDA

El método manual clásico de medida de la densidad según ASTM D1298 (ASTM D1298, 1995) requiere el uso de tres accesorios, todos los cuales deben ser chequeados y/o calibrados periódicamente:

- ▶ Termómetros, requieren un juego de termómetros patrones certificados
- ▶ Probetas, de dimensiones específicas
- ▶ Hidrómetros (densímetros), a contrastar usando bien un juego de hidrómetros certificados bien usando líquidos de densidad certificada.

Para los líquidos opacos y viscosos (frecuentemente, no fluidos a temperatura

ambiente) se hace imprescindible el uso de un baño termostático que debe ser, también, controlado periódicamente. Sus principales inconvenientes son la liberación al laboratorio de vapores (en algunos casos, con olores molestos) y la necesidad de un mínimo de 750 mL de muestra.

Todos los termómetros usados en los estudios se han controlado a dos temperaturas, 0 y 100°C empleando los termómetros patrones N°0840 (01) y el N°2183 (01) certificados por la Oficina de Contraste de Wertheim (Eichamt Wertheim Eischschein) (Alemania). Los datos correspondientes a este control pueden verse en la **Tabla I**.

Tabla I: Comprobación de los termómetros (°C)

Termóm.	Identificación	Lecturas (°C)							
PATRON	0840(01)	100	99.7	99.8	99.9	0	0.2	0.5	0.5
Term 1	100-249	100	99.7			0	0.2		
Term 2	123-1944	100	99.6			0	0		
Term 3	9010813	100	99.6			0	0.2		
Term 4	79-1129		99.6	99.7				0.4	0.3
Term 5	120-760		99.6	99.7				0.2	0.2

En lo que se refiere a los hidrómetros, se dispone de tres patrones líquidos certificados por PHILIPS PETROLEUM Co. Estos patrones son caros y se gastarán con el uso. Por este motivo, en el futuro se recomendaría utilizar hidrómetros de referencia con certificados de calibración.

3.- PROCEDIMIENTO SEMIAUTOMATICO CONSIDERADO

El sistema semiautomático ANTON PAAR DMA48 (abreviadamente, DMA48) es un sistema de análisis de densidades de líquidos mediante la medida del período de oscilación de un tubo de sílice en forma de U y unas ecuaciones de interconversión (ANTOON PAAR DMA48, 1990).

Sería muy útil que el sistema semiautomático resultase satisfactorio ya que no debería usarse material de vidrio, se ahorrarían tiempos dedicados a calibraciones, podría acelerarse el proceso de medida y se mejorarían las condiciones de trabajo del laboratorio por no desprenderse vapores.

Las principales características que cabe destacar del sistema semiautomático bajo estudio son (de acuerdo con el fabricante):

- Permite el trabajo con diversos tipos de líquidos y con cantidades pequeñas de muestra (aprox. 25 mL)

- ▶ Permite el trabajo a diferentes temperaturas
- ▶ Puede disponer de una calibración independiente para cada temperatura de trabajo
- ▶ Permite el trabajo con líquidos opacos y viscosos tales como fuel-oil, gasoil pesado de vacío y crudos reducidos
- ▶ El calibrado sólo requiere el uso de patrones de tipo físico (agua y aire), lo que permite trazabilidad a nivel de patrón internacional inmediata, sencilla y económica.

El equipo DMA48 tiene un baño termostático que debería controlar la temperatura en $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Se ha comprobado que el funcionamiento de este baño es adecuado mediante comparación con el termómetro patrón certificado de referencia N° 0840 (01) de escala 0.1°C , certificado por la Oficina de Contraste de Wertheim (Eichamt Wertheim Eichschein, Alemania).

La Tabla II resume un conjunto de factores a tener en cuenta desde el punto de vista del Sistema de Calidad para considerar la adquisición (primero) y posterior puesta en servicio rutinario (después) de un sistema automático como opción frente al método manual (ANDRADE et al, 1995).

Para comprobar el error en el calibrado del sistema DMA48, se han introducido diariamente dos patrones secundarios preparados en el laboratorio mediante la toma de 5L de un Fuel Oil cuyo valor "real" se determina por el procedimiento manual (realizando tres medidas que no deben diferir en ± 0.0006 -densidad relativa-).

Uno de los mayores problemas en el uso del DMA48 es la necesidad de la no existencia de burbujas de gases en las muestras que se introducen. A la temperatura de trabajo que se ha empleado a lo largo de todo este trabajo ($=90^\circ\text{C}$), se ha observado que algunas muestras de fuel dan lugar a burbujas. No se ha podido constatar definitivamente si ello se debe a la existencia de elementos de volatilidad media en el propio fuel ó a la presencia de aire en la muestra. Según la experiencia acumulada, se piensa en la primera posibilidad ya que una muestra con este problema se mantuvo varios días en reposo, tras los cuales se repitió el ensayo y el problema persistió.

Debido a la forma de operar el equipo, la muestra se introduce (en nuestro caso pre-termostatizada a la temperatura deseada) en el tubo de medida en forma de U y se espera a que el sistema ofrezca una lectura estable. ¿Cuánto hay que esperar para tomar el resultado? Se tomaron varias alícuotas de una muestra y se sometieron a estudio tomando tan sólo como variable el tiempo transcurrido entre su introducción en el tubo U y la medida. En la Tabla III se presentan los resultados obtenidos.

Como sistema de termostatización se preparó una caja de malla metálica adaptada para la retención de los recipientes de las muestras que se introducía en el propio baño de parafina del equipo (ver Figura 1). Así, muestra y celda se situaban a la misma temperatura, optimizando la termostatización.

Tabla II: Algunos factores comparativos entre los métodos manual y automático

SISTEMA CLASICO	SISTEMA AUTOMATICO DMA 48
Desembolso inicial bajo (ca. 25000 pts/ 6 unidades)	Desembolso inicial medio (aproximadamente 3.900.000 pts)
Volumen de muestra aproximado: 750 mL	Volumen de muestra aproximado: 50 mL
Necesarios Materiales de Referencia para control periódico y/o chequeos (alto costo) [aprox. 140.000 pts]	No requiere Materiales de Referencia
Trazabilidad compleja	Trazabilidad sencilla
Se requieren diversos chequeos del material (termómetros, hidrómetros, baño termostático) [bien mensualmente, bien tras cada reposición]	Se necesita calibración semanal e introducción diaria de un patrón secundario
Difícil calcular un error promedio	Fácil mantener cartas de control
Se requieren auditorías y chequeos periódicos	Con las cartas de control y calibraciones semanales no se precisan auditorías sistemáticamente
Fácil ruptura de instrumentos (fungibles) y posible toxicidad por efectos de termómetros rotos (mercurio)	En condiciones normales no se prevén reparaciones. frecuentes, los gastos de fungibles se estiman en unas 100 pts/mes (cintas y papel de impresora)
Dedicación exclusiva de 5 min/persona/ensayo (a)	Dedicación exclusiva 15 min/persona/ensayo (a)
Para obtener un resultado satisfactorio hay que esperar unos 45 min (delay time) y hay que hacer cálculos de interpolaciones (b). Si se necesita repetir una medida, el tiempo de espera llega a los 90 min.	En 15 min se obtiene un resultado sin cálculos manuales. Si es preciso repetir medida, en 10 min adicionales se puede lograr un nuevo valor
No permite conexión a la red informática LIMS (introducción de datos de Nivel I)	Se logra conexión directa al LIMS mediante salida RS232 (introducción de datos de Nivel II) (McDOWALL y MATTES, 1990)
El trabajo en la situación actual no es ergonómico y se liberan gases desagradables.	El trabajo es cómodo y no se liberan gases ni olores
Limpieza sencilla	Limpieza difícil en esta aplicación particular
Manejo trivial	Se precisa de un cierto entrenamiento (una hora permite el conocimiento básico del equipo y opciones)
Se manejan todo tipo de muestras excepto algunas cargas a Servicios Auxiliares (Calderas) y Fondos de Torre de Vacío (c)	Se producen graves problemas de limpieza cuando se introducen muestras tipo Servicios Auxiliares, Fondo de Torre de Vacío (c)

(a) el tiempo de dedicación de la plantilla se discute en el apartado "Balances económicos"

(b) el dualismo "urgencia en los resultados-cálculos manuales" no es recomendable por la fácil introducción de errores

(c) para este tipo de muestras se recomienda la determinación de la densidad por el método del picnómetro empleado en la medida de densidades de asfaltos.

NOTA: los gastos de agua y electricidad se consideran despreciables frente al monto total de la refinería

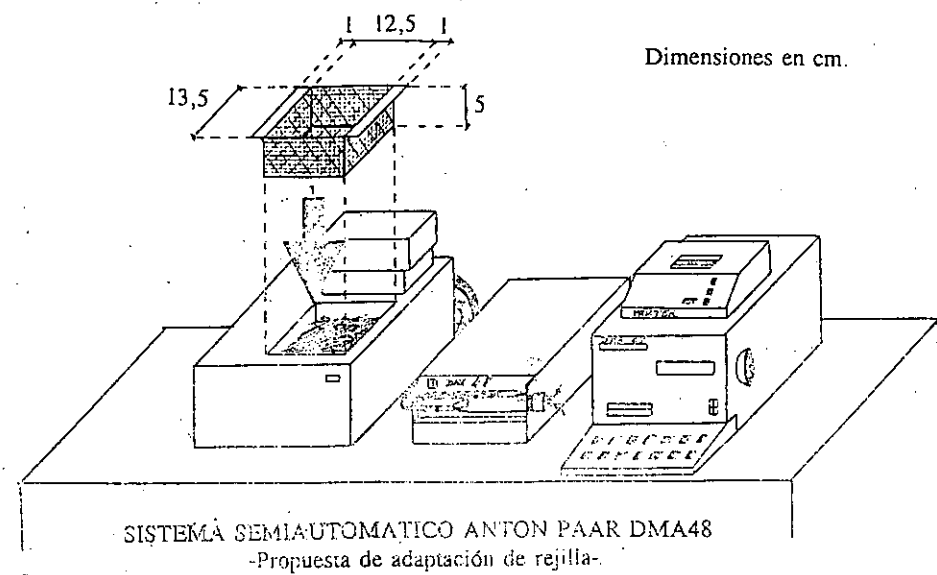


Figura 1: Dispositivo de termostatación de muestras

Tabla III: Tiempo de demora para efectuar la medida

Tiempo demora (min)	5	10	15	35
Valor medido	0.9941	0.9942	0.9942	0.9941

Como se aprecia (con una termostatación previa entre 15 y 20 min) se puede obtener una lectura reproducible en el tiempo tras una demora de 5 min.

4.- ESTUDIOS QUIMIOMETRICOS

Bajo este epígrafe, se presentan un conjunto de análisis estadísticos encaminados a estudiar las características de operación del sistema automático con referencia al método manual tomando en consideración únicamente aspectos de tipo analítico.

4.1.- PRECISION DEL SISTEMA SEMIAUTOMATICO

Para realizar los estudios de exactitud y precisión se han tomado muestras de tres productos diferentes (dos fuel-oils y un gas-oil pesado) en latas metálicas limpias de 5L de capacidad y según ASTM D4057 (ASTM D4057, 1995).

Se midió la densidad de cada producto 5 veces usando el método clásico y se calculó el valor medio -los valores no pueden diferir en más de 0.0006 unidades- (ASTM D1298, 1995). Este valor se tomó como "verdadero".

La precisión del método semiautomático se puede medir como la desviación típica de los resultados obtenidos a partir de una muestra analizada varias veces en condiciones idénticas. La Tabla IV recoge los valores medidos y la precisión obtenida. En cada serie se realiza el test de Grubbs (TAYLOR, 1987) para verificar la ausencia de datos anómalos (outliers) -95% de confianza-.

La guía ASTM D4052 (ASTM D4052, 1995) considera la realización de medidas de densidad mediante densímetros digitales. En su apartado de "Precisión y Sesgo" establece que la repetibilidad en el rango de medidas 0.6800-0.9700 debe ser inferior o igual a 0.0001 (95% de confianza). Ahora bien, hay que hacer notar lo siguiente:

- ▶ Hasta donde se tiene conocimiento, el rango considerado en este estudio (valores superiores a 0.9700) no tiene valores de precisión estandarizados
- ▶ En la nomenclatura de ASTM, la desviación típica no es medida de repetibilidad ya que ésta se establece para las diferencias entre dos resultados consecutivos.
- ▶ Los valores de precisión en la guía ASTM D4052 (repetibilidad = ± 0.0001 y reproducibilidad = ± 0.0005) se han establecido para temperaturas de ensayo en el rango 15-20°C, las cuales son muy diferentes a las abordadas aquí ($\approx 90^\circ\text{C}$)

A pesar de todo ello, debe tomarse una decisión. Como ha establecido recientemente Ruig (RUIG et al, 1994), los valores de repetibilidad y reproducibilidad son sólo una guía cuando se están usando exactamente las mismas condiciones que en el estudio interlaboratorio. Claramente, esto no es así en el presente estudio. Bajo estas circunstancias, es responsabilidad de la jefatura del laboratorio establecer los valores de precisión.

El único estudio encontrado en el cual era necesario calentar y donde pudiesen existir burbujas en las muestras, ha sido la guía ASTM D5002 (ASTM D5002, 1995). Sin embargo, no es aplicable aquí porque se aplica a crudos de petróleo. De todas formas, sus valores de precisión son sintomáticos: repetibilidad = $\pm 0.00105X$, reproducibilidad = $\pm 0.00412X$, donde X es la densidad medida. De nuevo, debe ponerse

de manifiesto que ASTM no considera valores de densidad mayores a 0.9700 ni productos no fluidos a menos de 30°C. Puede argüirse que se deberían usar picnómetros, pero a ello hay que objetar que no se trata de un método automático y que no todas las muestras consideradas son sólidas a temperatura ambiente.

Tabla IV: Estudio de precisión del DMA48

IDENTIFICACION MUESTRA		
FO886(12-12-92)	GOPV(24-12-92)	FO885(17-08-92)
0.9834	0.9158	0.9673
0.9836	0.9159	0.9673
0.9834	0.9159	0.9673
0.9837	0.9159	0.9672
0.9836	0.9160	0.9672
0.9836	0.9159	0.9671
0.9837	0.9160	0.9674
Test de Grubbs		
$T_{tabulada, 95\%} = 1.822$		
$T_{experimental}$: tomando como valor sospechoso el menor valor de las series (a) y tomando como sospechoso el valor mayor de las series (b)		
a) 1.367	1.659	1.610
b) 1.026	1.242	1.464
Conclusión: no se han encontrado valores estadísticamente aberrantes		
$S_{(n-1-6)} = 0.000125$	$S_{(n-1-6)} = 0.000069$	$S_{(n-1-6)} = 0.000097$
$S_{promedio} = 0.000097 \approx 0.0001$		

La experiencia particular y la establecida con los analistas del laboratorio, han mostrado que los valores de precisión del método manual podrían ser adecuados para la determinación de fuel-oil, gas oil pesado, slurries, etc. pero sólo cuando se emplea el método manual.

A pesar de ello, asúmase que se desea ser muy exigente y que los valores ± 0.0001 y ± 0.0005 son valores objetivos a alcanzar en el trabajo con el DMA48 (si se puede).

Diversos estudios de repetibilidad han mostrado que el DMA48 presenta valores inferiores a (o en el entorno de) ± 0.0003 para varios tipos de productos (p.e., ver Tabla IV), en todo caso, es mejor que la del procedimiento manual.

4.2.- GRAFICAS DE CONTROL

Se han realizado gráficos de control durante dos meses. Con estas gráficas se pretende evaluar el comportamiento del sistema automático bajo estudio. Antes de proceder, se han realizado tests de normalidad para comprobar si los datos obtenidos responden a una distribución normal. En caso positivo, se dice que el sistema está bajo control estadístico y tendrá sentido seguir con los estudios de exactitud y precisión. Para ello, se someten a estudio los resultados experimentales obtenidos en 24 análisis de una muestra de Fuel Oil cuyo valor nominal determinado por el método clásico fue de 0.9796 (Tabla V) empleado como muestra control.

Los criterios de detección de anómalos en esta serie de datos son el Criterio de Dixon (TAYLOR, 1987) y el Criterio no paramétrico de Box-and-Whisker (VANKEERBERGHEN et al, 1992) (basado en las medianas). Este criterio se ha elegido por su interesante ventaja de sencillez de cálculo y no sensibilidad a la presencia de varios valores anómalos en la serie.

Usando el Criterio de Dixon ($n=24$) mediante el estimador τ_{22} y las tablas adecuadas (TAYLOR, 1987), se obtiene:

Si el primer dato (de la serie ordenada) es el sospechoso, $\tau_{22} = 0.2$ mientras que si el último dato (de la serie ordenada) es el sospechoso, $\tau_{22} = 0.11$. Los valores tabulados indican un valor para $\tau_{22} = 0.45$ ($n=24$, 5% de confianza) por lo que no se puede afirmar la existencia de valores anómalos.

Empleando el criterio de Box-and-Whisker, no se ha encontrado ningún valor anómalo (Figura 2).

Tabla V: Datos empleados para realizar las cartas de control

Muestra	densidad	Muestra	densidad
1	0.9790	13	0.9796
2	0.9798	14	0.9791
3	0.9800	15	0.9795
4	0.9798	16	0.9794
5	0.9797	17	0.9795
6	0.9792	18	0.9795
7	0.9792	19	0.9795
8	0.9799	20	0.9792
9	0.9793	21	0.9801
10	0.9795	22	0.9796
11	0.9796	23	0.9796
12	0.9796	24	0.9801

$n=24$
 Media = 0.979554
 Mediana = 0.979550
 Moda = 0.979500
 $S_{(n-1)} = 0.000299$

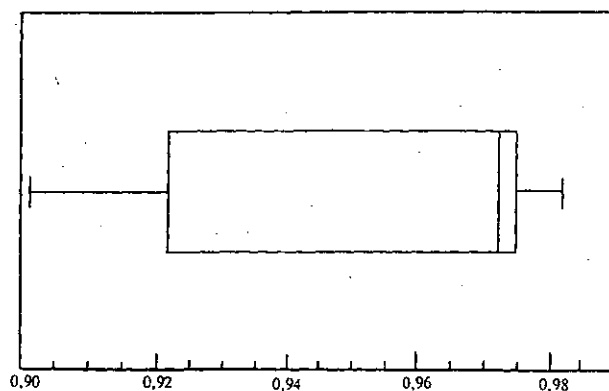


Figura 2: Gráfico de Box and Whisker para detección de anómalos

La Figura 3 evalúa la estabilidad del DMA 48. La Figura 3a representa los valores experimentales frente a los límites de control tradicionales (para muestras individuales); la Figura 3b establece una carta de media móvil ($n=2$) y la Figura 3c la de rango ($n=2$). Las constantes necesarias para calcular los límites de control se obtienen a partir de las tablas recogidas por ASTM (ASTM STP 15D, 1986).

Se observa un buen comportamiento del sistema. No obstante, cabe hacer algunas observaciones:

- 1.- El primer dato sale de los límites de control. Se puede atribuir a que fue el primer ensayo de control realizado con el equipo. Han podido darse, pues, fenómenos de inexperiencia, mala introducción de la muestra, etc
- 2.- Los datos muestran una cierta tendencia a situarse por debajo de la línea central o valor nominal del patrón secundario (densidad=0.9796), lo que parece indicar que el densímetro digital produce valores inferiores al "valor real".
- 3.- Los últimos datos de la Figura 3, indican un cambio en la tendencia. Este fenómeno se atribuye a que el patrón secundario sufrió un proceso de envejecimiento y presentaba "per se" valores mayores en su densidad. Esta hipótesis parece confirmarse al considerar que la cantidad remanente de producto patrón en el envase era pequeña. Una consecuencia que se debe extraer para el Sistema de Calidad es que los patrones secundarios deben prepararse quincenal o mensualmente.

4.3.- CAPACIDAD DE PROCESOS

Para determinar hasta qué punto la variabilidad del equipo de medida se sitúa entre los límites de variación (indicativos) que antes se establecieron como objetivo en ± 0.0005 , se ha hecho un estudio de capacidad de procesos (más propiamente, capacidad de equipo o de máquina). Esta aplicación proviene del control de máquinas mecánicas industriales y, hasta donde se tiene conocimiento, no se había aplicado profusamente al campo analítico.

El estudio de capacidad de procesos compara la variabilidad natural (medida en desviaciones estándar) de las medidas realizadas con el margen de variación establecido. Un valor de uno o superior, indica que la variabilidad del equipo estudiado está bien definida por los límites superior e inferior establecidos. Valores menores implican fuerte variabilidad del sistema e indican la necesidad de ejercer un control estricto sobre el equipo (al menos, respecto a los límites establecidos).

Tomando como valores de la serie los mismos que los de la Tabla V, y la definición típica de control de procesos (ec.1), se obtiene $C_p = 0.56$ para todo el proceso de análisis.

$$[ec.1] \quad C_p = \frac{Límite_{super} - Límite_{infer}}{6\sigma}$$

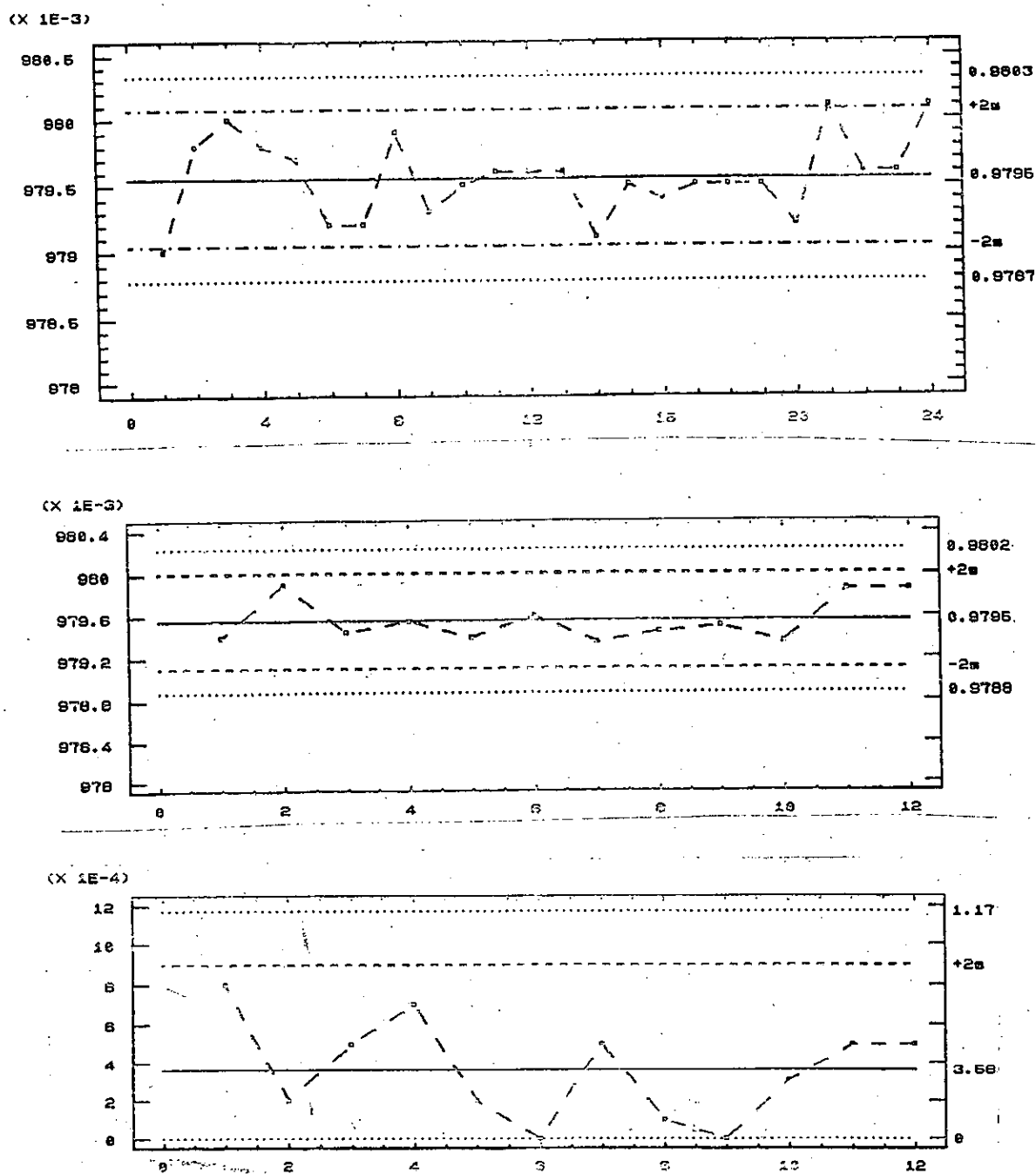


Figura 3: Cartas de Control para monitorizar el comportamiento del DMA48 a) límites tradicionales b) media móvil (n=2) c) rango (n=2)

Aplicando con más rigurosidad el concepto de capacidad de proceso al equipo solamente, se suele presentar la expresión (ec.2):

$$C_{pk} = \frac{T^@ - media}{3 * \sigma}$$

[ec.2]

donde $T^@$ = Límite superior si $(Límite_{super} - media) < (media - LIMITE_{infer})$ y $T^@$ = Límite inferior si $(Límite_{super} - media) > (media - LIMITE_{infer})$.

De lo que se obtiene, una $C_{pk} = 0.61$.

Ambos resultados sugieren que el DMA48 presenta una gran variabilidad. Dos de los motivos a los que se puede atribuir esta variabilidad son (a) en los datos se están implicando diversas calibraciones y (b) la dificultad en el manejo de este tipo de muestras incluyendo aquí los problemas inherentes a la dificultad de limpieza de la celda en forma de U.

También resulta muy claro en este punto que los límites que se habían tomado como (± 0.0005) son demasiado estrictos. De hecho, si se toma la reproducibilidad del método manual (± 0.0015) , $C_p = 1.67$ y $C_{pk} = 1.72$. Si se emplea el valor de este estudio particular $(\pm 0.0009, \text{redondeado a } \pm 0.0010)$, $C_p = 1.11$ y $C_{pk} = 1.16$ lo cual hace concluir que cualquiera de las reproducibilidades o bien del método manual o bien la obtenida en este estudio implicarían una buena precisión operacional.

4.4.- SESGO

Una de las indicaciones que se estableció para la operación con el DMA 48 fue la introducción de uno o dos patrones tras cada calibración y calcular el sesgo medio para sumárselo o restárselo a las muestras. A lo largo de los diferentes calibrados, todos los sesgos eran de tipo negativo (lo que confirma lo mencionado al estudiar las cartas de control en relación a los datos aportados por el DMA48). A título de ejemplo se presentan tres casos en la Tabla VI.

Tabla VI: Diversos sesgos obtenidos

Valor teórico	Valor leído	Diferencia
0.9796	0.9702	-0.0025
0.9676	0.9676	-0.0026
0.9796	0.9778	-0.0018

Una consecuencia de este hecho es que en cada turno de trabajo debería introducirse (al menos) un patrón para asegurar los resultados diarios.

4.5.- EXACTITUD; CORRELACION METODO CLASICO - DMA48

Como vía de evaluación de la exactitud del sistema DMA48, se establece una regresión entre los resultados obtenidos empleando dicho método y los que se obtienen mediante el método manual para un grupo de 22 muestras diferentes. Si la ordenada en el origen y la pendiente son estadísticamente iguales a 0 y 1, respectivamente, no existen diferencias significativas.

En la Tabla VII y en las Figuras 4 y 5 se presentan los resultados estadísticos de la regresión. En una primera aproximación se realizó una regresión de todos los datos de forma que mediante el estudio de los residuales se analizase si existían anómalos. Una vez identificados, se eliminan del estudio y se repite la regresión.

Ahora bien, llegado este punto cabe hacer una reflexión (que volverá a aparecer al hablar de los métodos multivariantes de regresión: los procedimientos manuales no son "perfectos"; es decir, un método manual siempre tiene un error aleatorio inherente a los distintos analistas que lo realizan (suele cuantificarse con la reproducibilidad). Este problema se agudiza cuando los analistas están sometidos a las urgencias que siempre existen en las empresas de producción en continuo. De esta forma, el método manual puede ser menos preciso e incluso menos exacto que uno automático aunque este último se halle en las primeras fases de su empleo (KELLY y CALLIS, 1990). Estos fenómenos, destacados ya por Jurán (JURAN, 1988) como "*errores no intencionados*" hacen que los métodos manuales presenten problemas estadísticos cuando se comparan con los automatizados (con mejores características de precisión).

Este problema se hará más acusado cuando se establezcan regresiones o correlaciones entre ambos métodos. En estas situaciones, no podremos decir de forma estricta que en la regresión de Y sobre X el error aleatorio se acumula sólo sobre las Y.

A pesar de esto, la correlación entre los datos obtenidos en un proceso de investigación (DMA48) y los obtenidos en un proceso de medida de rutina (método de referencia) es interesante puesto que es precisamente en procesos de rutina donde posteriormente se empleará el sistema. Muy especialmente cuando hay carencia de patrones adecuados (Materiales de Referencia).

El estudio de la regresión se ha hecho siguiendo el modelo lineal $Y=a+bX$. El criterio empleado para calcular a y b ha sido el método de los mínimos cuadrados no ponderados. Los resultados se muestran en la Tabla VII.

Tabla VII: Regresión paramétrica DMA48 vs método manual

Resultados experimentales

N°	X clásico	Y DMA 48
1	0.9214	0.9215
2	0.9750	0.9742
3	0.9214	0.9216
4	1.0003	0.9989
5	0.9215	0.9215
6	0.9955	0.9954
7	0.9596	0.9595
8	0.9214	0.9215
9	0.9745	0.9740
10	0.9705	0.9705
11	0.9796	0.9795
12	0.9769	0.9765
13	0.9737	0.9732
14	0.9838	0.9834
15	0.9778	0.9767
16	0.9317	0.9307
17	0.9744	0.9738
18	0.9746	0.9746
19	0.9726	0.9719
20	0.9780	0.9680
21	0.9015	0.9014
22	0.9698	0.9693

Realizada una primera regresión de Y sobre X (Y/X), se obtiene la siguiente ecuación de la recta:

$$Y = 0.006482 + 0.9929 \cdot X$$

El estudio de los residuales (Figura 5) demuestra la existencia de tres resultados con valores excesivos, son: #4, #15 y #16

Una vez eliminados los datos aberrantes (outliers), se repite el cálculo de la regresión y se obtienen los siguientes resultados:

$$Y = 0.00558 + 0.9939 \cdot X$$

* $N=19$; $N-2 = 17$ grados de libertad

* $r = 0.999956$

* la varianza explicada se calcula como $r^2 = 99.99\%$

* el coeficiente de alienación (información no explicada), $m = (1-r^2)^{1/2} = 0.938\%$

* El estudio de los residuales denota que existe homoscedasticidad

* error estándar de la regresión $(S_{Y/X}) = 0.000262$

* error estándar de la pendiente $(S_b) = 0.00228$

* error estándar de la ordenada en el origen $(S_a) = 0.00219$

* t-Student para 17 g.d.l. y 95% de confianza = 2.10

* intervalo de confianza pendiente $b \pm t \cdot S_b = 0.9939 \pm 0.004789$

* intervalo de confianza ordenada en el origen $a \pm t \cdot S_a = 0.00558 \pm 0.004599$

* Tests de Hipótesis

* ¿Es la pendiente estadísticamente igual a 1? $t = (b-1)/S_b = 2.68$; respuesta: no

* ¿Es la ordenada en el origen estadísticamente igual a cero?

$$|t| = |(0-a)/S_a| = |-2.548| \quad \text{respuesta: no}$$

* ¿Es el coeficiente de correlación estadísticamente igual a uno?

$$t = r[(n-2)/(1-r^2)]^{1/2} = 439.5 \quad \text{respuesta: sí}$$

Como indica Miller (MILLER y MILLER, 1988; MILLER, 1991), es necesario representar gráficamente los datos y a partir de ahí analizar el índice de correlación (y residuales) de forma crítica. Esto se hace en las Figuras 4 y 5.

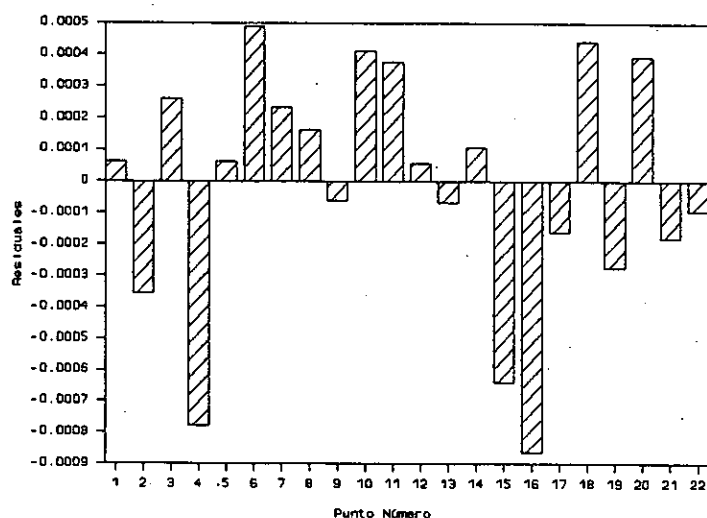


Figura 4: Residuales tras primera calibración

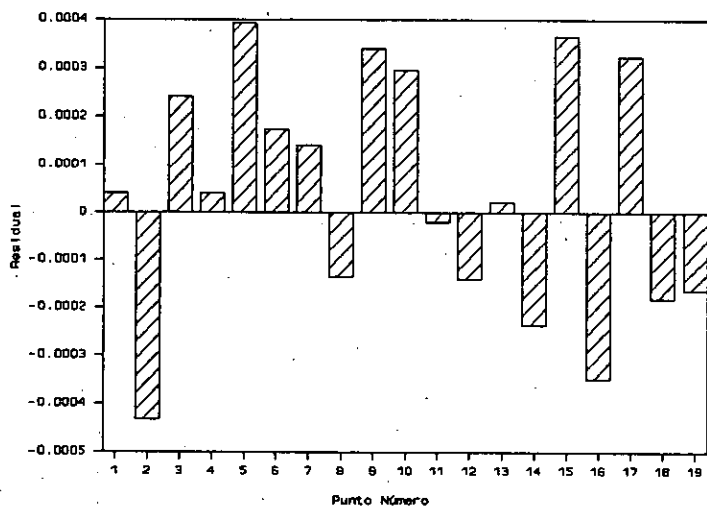


Figura 5: Residuales tras eliminar anómalos

El coeficiente de alienación cuantifica la cantidad de información (varianza) no explicada por la regresión (HAVILCEK y CRAIN, 1988).

La consecuencia inmediata que se obtiene al observar que la pendiente y ordenada en el origen no son uno ni cero respectivamente es que, el método manual produce valores diferentes al DMA 48, pero con un comportamiento complejo. Esto se ha apreciado bastante bien a lo largo de las medidas realizadas, para las cuales los resultados del DMA48 tienden a ser menores a los manuales. No se pudo establecer un sesgo determinado (lo cual es coherente con que la pendiente no es la unidad) aunque, de acuerdo con Doefel (DOERFEL, 1994) el valor de la ordenada en el origen ($=0.0056$) puede tomarse como valor aproximado de la diferencia promedio entre ambos métodos; si bien es cierto que no se alcanzaron valores tan elevados (ver p.e., Tabla VI).

Desde el punto de vista quimiométrico, éste es el principal inconveniente para aceptar al DMA48 como "adecuado" para la sustitución del manual.

4.5.1.- Regresión mediante métodos no paramétricos

Los métodos de cálculo no paramétricos presentan la ventaja primordial de que pueden soportar la presencia de datos aberrantes en los cálculos a ellos asociados. De esta forma, se revelan como un procedimiento útil y rápido para el trabajo con series de datos (como es este caso) en las cuales se sospecha que algún o algunos valores pueden afectar el uso de los métodos rutinarios de mínimos cuadrados. Resulta claro que si hubiese otros parámetros que explicasen las distribuciones de datos sin ser tan sensibles a la presencia de datos anómalos, se habría ganado comodidad, tiempo de cálculo y fiabilidad. De entre las diversas variables no paramétricas, la Mediana presenta una estadística bastante bien estudiada y métodos que permiten evaluar una recta de regresión en presencia de datos anómalos (VANKEERBERGHEN et al, 1992; TOMAS, 1993; ROUSSEEUW y LEROY, 1987).

La estimación de la recta de regresión $Y = a + bX$ mediante el método de la mediana repetida tiene un punto de ruptura de un 50% y conduce a buenos resultados. Será el empleado para confirmar los cálculos anteriores de tipo paramétrico. En la TABLA VIII se aprecian los cálculos asociados, su implementación se ha hecho mediante rutinas del programa LOTUS 123® cuyo resumen es el siguiente:

Se calculan todas las posibles pendientes entre los puntos de la recta como $b = [(y_{i+1} - y_i) / (x_{i+1} - x_i)]$. Se ordenan de menor a mayor y se calcula la mediana de cada fila. La mediana de las medianas por filas se considera la pendiente óptima para la recta. Usándola, se calcula la ordenada en el origen despejando "a" de la ecuación $Y = a + bX$. Se calcula la mediana de las "a" obtenidas y ésta será la de elección.

La recta de regresión así obtenida es: $Y = 0.008434 + 0.9909 X$ (Figuras 6 y 7). Se puede apreciar que difiere de la obtenida por regresión paramétrica (como cabía esperar).

REGRESION USANDO METODOS NO PARAMETRICOS: METODO DE LA MEDIANA REPETIDA

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
x	0.9214	0.9750	0.9214	1.0003	0.9215	0.9965	0.9214	0.9745	0.9705	0.9798	0.9768	0.9745	0.9737	0.9838	0.9778	0.9317	0.9744	0.9748	0.9726	0.9880	0.9015
y	0.9215	0.9742	0.9216	0.9989	0.9215	0.9964	0.9216	0.9740	0.9706	0.9798	0.9765	0.9745	0.9732	0.9834	0.9767	0.9307	0.9738	0.9748	0.9719	0.9890	0.9014
z	0.9832	ERR	ERR	0.9810	0.0000	0.9973	0.9948	ERR	0.9987	0.9980	0.9956	0.9910	0.9885	0.9920	0.9787	0.9832	0.9868	0.9891	0.9844	0.9979	0.9876
1	0.9832	---	0.9813	0.9763	0.0000	0.9973	0.9948	ERR	0.9987	0.9980	0.9956	0.9910	0.9885	0.9920	0.9787	0.9832	0.9868	0.9891	0.9844	0.9979	1.0101
2	ERR	---	---	0.9797	1.0000	0.9960	0.9921	ERR	0.9988	0.9922	0.9948	0.9892	0.9866	0.9904	0.9770	0.9835	0.9849	0.9982	0.9824	0.9957	0.9905
3	0.9813	---	---	0.9797	---	0.9960	0.9921	ERR	0.9988	0.9922	0.9948	0.9892	0.9866	0.9904	0.9770	0.9835	0.9849	0.9982	0.9824	0.9957	1.0151
4	0.9810	0.9763	0.9797	---	0.9822	0.7292	0.9981	0.0000	0.9951	0.9830	0.9372	0.9562	0.9394	0.9836	0.9867	0.9394	0.9851	0.9747	0.9745	0.9868	0.9855
5	0.0000	0.9850	---	0.9822	---	0.9986	0.9974	0.0000	0.9904	1.0000	0.9933	0.9828	0.9904	0.9887	0.9805	0.9020	0.9887	1.0000	0.9868	1.0000	0.9856
6	0.9743	0.9360	0.9797	0.9797	0.9986	---	1.0000	0.9973	1.0150	0.9941	1.0000	1.0161	1.0163	1.0268	1.0565	1.0141	1.0237	0.9932	0.9984	1.0000	1.0156
7	0.9948	---	---	0.9681	0.9874	1.0000	---	0.9948	0.9732	0.9692	1.0000	0.9827	0.9718	0.9876	0.9451	1.0323	0.9682	1.0067	0.9538	1.0119	1.0000
8	ERR	---	---	0.9810	0.0000	0.9973	0.9948	---	0.9987	0.9980	0.9956	0.9910	0.9885	0.9920	0.9787	0.9832	0.9868	0.9891	0.9844	0.9979	1.0101
9	0.9887	0.0000	0.9968	0.9651	0.9906	0.9180	0.9712	0.9887	0.8750	0.8750	1.0784	1.0417	1.0000	0.9108	0.9182	1.0117	2.0000	8.0000	1.0543	0.9231	0.9945
10	0.9980	0.9222	0.9949	0.9530	1.0000	0.9800	0.9949	0.9980	---	---	0.9880	0.9376	0.9376	0.9837	0.9493	1.0258	0.9800	1.0857	0.9914	0.9914	1.0000
11	0.9866	1.1922	0.9949	0.9272	0.9883	1.0000	1.0002	0.9886	1.0747	0.9375	1.1111	1.1111	1.0676	0.9286	0.9493	1.0188	1.0962	0.9800	0.9551	0.9914	1.0000
12	0.9810	1.2105	0.9892	0.9573	0.9828	1.0181	0.9927	0.9910	1.0471	0.9375	1.1111	1.0313	1.0313	1.0000	0.9222	1.0133	1.0800	0.8281	0.0898	0.9551	0.9950
13	0.9820	0.7692	0.9866	0.9662	0.9868	1.0183	0.9716	0.9885	0.9304	0.9740	1.0747	1.0313	1.0313	1.0000	0.9222	1.0133	0.9571	1.0556	1.1818	0.9123	0.9945
14	0.9820	1.0526	0.9904	0.9394	0.9876	1.0256	0.9876	0.9920	1.0108	0.8438	0.9286	1.0000	1.0099	1.1167	1.1167	0.9976	0.				
15	0.9767	0.9929	0.9770	0.9667	0.9805	1.0585	0.9451	0.9787	0.8162	0.8493	1.5556	0.2222	0.8637	1.1167	0.9978	0.9976	0.9529	0.9531	0.9275	0.9302	1.0131
16	0.9832	1.0046	0.9835	0.9942	0.9802	1.0141	1.0323	0.9832	1.0117	0.8258	1.0962	1.0800	0.6571	1.0213	0.8629	1.0094	4.0000	1.3566	0.5062	0.5931	0.9131
17	0.9888	0.6687	0.9849	0.9691	0.9887	1.0237	0.9862	0.9888	2.0000	0.8462	1.0962	1.0800	0.6571	1.0213	0.8629	1.0094	4.0000	1.3566	0.5062	0.5931	0.9131
18	0.9891	1.0000	0.9962	0.9455	0.9887	0.9982	1.0067	0.9881	0.9888	1.0000	0.9866	0.8261	1.5566	0.9213	0.8629	1.0094	4.0000	1.3566	0.5062	0.5931	0.9131
19	0.9844	0.9543	0.9844	0.9747	0.9883	1.0282	0.9434	0.9844	1.1663	0.9271	1.0867	1.0694	1.1818	1.0268	0.9231	1.0694	1.0694	1.3600	0.4474	0.4918	0.9266
20	0.9870	0.9857	0.9957	0.9507	0.9857	1.0394	0.9119	0.9870	0.9231	1.0000	0.9874	0.9551	0.9213	0.9747	0.9874	1.0276	0.8083	0.8474	0.9916	0.9941	0.9898
21	1.0101	0.9805	1.0151	0.9868	1.0060	1.0151	1.0000	1.0101	0.9945	1.0014	1.0000	0.9960	0.9960	0.9964	0.9989	0.9702	0.9931	1.0014	0.9916	1.0015	0.9891
22	0.9876	0.9423	0.9855	0.9705	0.9894	1.0168	0.9808	0.9876	1.0009	1.7143	1.0408	1.0141	1.0000	0.9901	0.9850	1.0131	0.9783	1.0142	0.9941	0.9941	0.9941

$A=Y(1)-B(1)$ region $\text{comada mediana} \cdot X(1)$ mediana

Y
X
Z

LAS MEDIANAS SON 1.0115 MEDIANA

LAS MEDIANAS SON	1.0115 MEDIANA
	1.0000
	1.0000
	1.0000

1	0.9214	0.921
2	0.9750	0.974
3	0.9214	0.921
4	1.0003	0.999

A=Y(1)-B(1) a recien comado

$\text{median}(X(1))$ mediana

Y
X
Z

LAS MEDIANAS SON 1.0115 MEDIANA

LAS MEDIANAS SON	1.0115 MEDIANA
	1.0000
	1.0000
	1.0000

1	0.9214	0.921
2	0.9750	0.974
3	0.9214	0.921
4	1.0003	0.999

Ahora bien, la recién obtenida se sitúa dentro de los intervalos de confianza que se habían calculado para la pendiente y ordenada en el origen en la Tabla VII. De esta forma, se puede afirmar:

- 1.- Las rectas obtenidas por regresión paramétrica (una vez depurados los datos) y no paramétrica no son estadísticamente diferentes
- 2.- La decisión anterior en cuanto a anómalos fue correcta (los tres datos anómalos antes eliminados se revelan aquí también como claramente diferentes del resto)
- 3.- La regresión no paramétrica permite obtener un buen estimado de la recta de regresión operando en una sólo etapa.

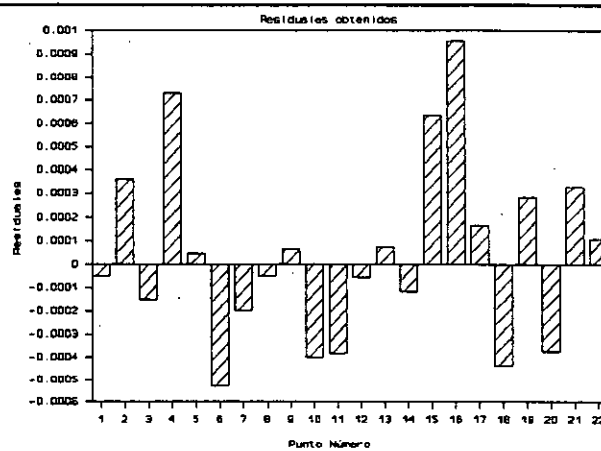


Figura 6: Residuales obtenidos en la recta de regresión por cálculos de la mediana

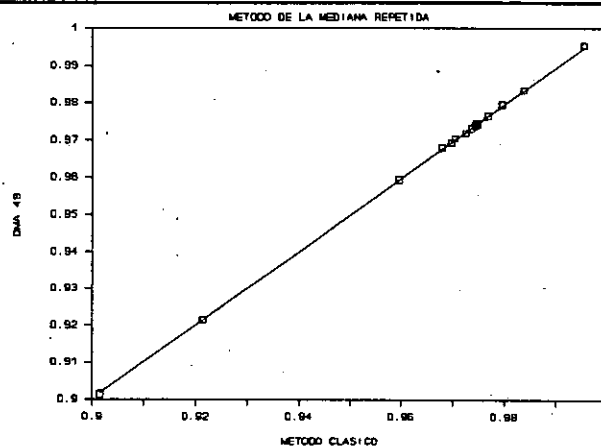


Figura 7: Recta de regresión "no paramétrica"

5.- BALANCES ECONOMICOS

En las siguientes líneas se pretende realizar un análisis de costes comparativos entre los dos procedimientos en estudio (ANDRADE et al, 1995). Las cifras económicas se expresan en "unidades económicas" y se ha pretendido que sean lo más ajustadas posible a la realidad observada así como a las rutinas de operación. Por "unidad económica" (UE) se entiende el costo de un ítem expresado en función del sueldo medio de un trabajador/hora.

Así, por ejemplo, un costo de $(1/4)UE$ implica que el costo del ítem es equivalente al costo del trabajador cuando ha de dedicar 15 min a realizar una determinada operación. En el caso de materiales, las UE se obtienen dividiendo el costo del material por el sueldo de un trabajador/hora. En este caso, se ha tomado como sueldo medio 2500 pts/hora/persona.

Desde el punto de vista de los costos económicos, el mayor inconveniente encontrado para aceptar el sistema DMA 48 es el gran incremento en el tiempo de dedicación exclusiva por parte del trabajador (apartado de costos fijos). En el caso de series pequeñas de muestras (2 ó 3), el tiempo de dedicación es comparable al que se debe emplear usando el método manual. En series largas de muestras, el DMA48 exige mucho tiempo de dedicación.

Dadas las grandes diferencias entre ambos procedimientos, no es posible hacer un único cuadro comparativo. Por ello se ha elegido realizar bloques de comparación y asignar puntuaciones por apartado. Así, si uno de los procedimientos es mejor que el otro, recibe puntuación 1; si es mucho mejor, puntuación 2. La puntuación final dirá cuál es el método que mejor balance proporciona en UE. Ver Tablas IX, X y XI.

Además debe recordarse que tal y como se ha diseñado el trabajo, aunque se deseara abandonar el sistema manual, (ASTM D1298) no puede hacerse ya que, quincenal o mensualmente, deben prepararse patrones secundarios para los cuales la medida debe ser hecha por el método manual de referencia. Consecuentemente, será necesario mantener los termómetros y densímetros bajo control.

Tabla IX: Costos de adquisición inicial

Item	DMA48 (a)	Manual (b)	Puntuación (a) vs (b)
Costo compra:		—	
- DMA 48 + baño termostático + célula externa	1560		
- (1 hidrómetro + 1 termómetro) *6 (*)	—	1*6+0.8*6	0 vs 2
Materiales de Referencia (anuales) (**) p-xileno, tolueno, iso-octano	—	56	2 vs 0
Introducción de datos en LIMS (interface + software) (estimado)	40	—	0 vs 2
TOTAL	1600	66.8	0 vs 2

(*) El baño termostático se equipa con seis probetas. El juego de termómetros certificados no se considera como gasto por ser de uso general en el laboratorio

(**) Alternativamente al gasto anual, se recomienda la adquisición de un juego de hidrómetros patrones certificados

Tabla X: Costos mensuales no incluidos en gastos anuales/diarios

Item	DMA 48	Manual	Puntuación
Reposición fungibles:			
- hidrómetros y termómetros	—	4	
- cinta impresora + papel	0.1	—	
- aceite baño termostático	0.1	—	
- vasos precipitados 50 mL	0.2	—	
- célula externa(*)	5	—	
Reposición patrones	—	5	
Mantenimiento preventivo	0.5	—	
Amortización (**)	26	1(***)	
TOTAL	31.9	10	0 vs 2

(*) La célula de medida no se previsible que se rompa, aún así, se considera como gasto su posible reposición en una ocasión (costos distribuidos a lo largo del año)

(**) Considerando un período de amortización de cinco años. Se divide el costo total por el período de amortización (expresado en meses).

(***) Valor estimado superior

Tabla XI: Costos diarios

Item	DMA 48	Manual	Puntuación
Dedicación exclusiva/muestra(introducción + medida + limpieza)	1/4	1/6	
Dedicación exclusiva/6 muestras (introducción + medida + limpieza)	1/2	1/2	
Calibraciones: diarias y semanales, expresadas en UE/día mensuales y trimestrales, " en UE/día	3/4 —	— 2/60	
Preparación semanal de patrones secundarios, en UE/día	1/6	—	
Introducción de datos en sistema LIMS	—	1/6	
TOTAL	1+(3/4)	1/6	0 vs 1

6.- CONCLUSIONES

- 1.- Estadísticamente, no se ha podido llegar a una argumentación satisfactoria que justifique la sustitución del método manual de determinación de la densidad por el semiautomático analizado.
- 2.- Económicamente, el método manual es más rentable que el semiautomático considerado como posible alternativa.
- 3.- En series de 2 ó 3 muestras, el sistema semiautomático es más rápido que el manual. En series de más muestras, sucede al contrario.
- 4.- El equipo semiautomático permite una conexión de Nivel III con el LIMS (captura automática de datos). En el método manual la entrada de datos es vía teclado. Esta ventaja sería un valor añadido al sistema automático.
- 5.- Dado que el método manual no puede ser abandonado por la necesidad de su uso ante muestras tipo torre de vacío, carga a servicios auxiliares, etc. que el procedimiento semiautomático no es capaz de medir así como para la preparación de patrones, sería necesario un uso combinado de ambas técnicas de la siguiente forma:
 - 5.1.- Procedimiento manual: a usar cuando se producen altas cargas de trabajo
 - 5.2.- Procedimiento automático: a usar cuando no se producen altas cargas de trabajo y se deben medir una o dos muestras aisladas. De la misma forma, es altamente recomendable el uso del sistema automático cuando se trata de medir densidades de embarques finales ya que la repetibilidad del sistema es mejor que la del procedimiento manual.
- 6.- En consecuencia, el análisis estructurado demuestra que debe preferirse el método manual de medida de la densidad (gravedad específica) para destilados pesados del petróleo.

7.- BIBLIOGRAFIA

ANDRADE, J.M.; PRADA, D.; MUNIATEGUI, S., (1995), Laboratory Information Management (Chem. Intell. Lab. Syst.). En prensa.

ANTOON PAAR DMA48, (1990), User Manual, German Weber, Mettler Instruments Corp., (USA).

ASTM STP 15D, (1986), ASTM Manual on Presentation of data and Control Chart Analysis. American Society for Testing and Materials. Philadelphia.

ASTM D1298, (1995), Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method. Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.01, Philadelphia, PA, 19103

ASTM D 4052, (1995), Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter. Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.03, Philadelphia, PA, 19103

ASTM D4057, (1995), Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products. Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.03, Philadelphia, PA, 19103

ASTM D 5002, (1995), Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer. Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.03, Philadelphia, PA, 19103

KELLY, J.J.; CALLIS, J.B., (1990), *Anal.Chem.*, 62, 1444-1451

DOERFEL, K., (1994), *Fresenius' J. Anal.Chem.*, 348, 183-187

HAVILCEK, L.L.; CRAIN, R.D., (1988), *Practical Statistics for the Physical Sciences*, Edit. ACS (Washington)

JURAN, J.M., (1988), *Juran on planning for Quality*. Juran Institute Inc., (USA).

McDOWALL, R.D.; MATTES, D.C., *Anal. Chem.*, 62 (20), (1990), 1069A-1076A

McDOWALL, R.D., (1994), *Laboratory Information Management (Chem. Intell. Lab. Syst)*, 26, 37-42

MILLER, J.C.; MILLER, J.N., (1988), *Statistics for Analytical Chemistry*. 2nd. Edition. Edit. Ellis Horwood.

MILLER, J.N., (1991), Spectroscopy International, 3 (4), 41-43

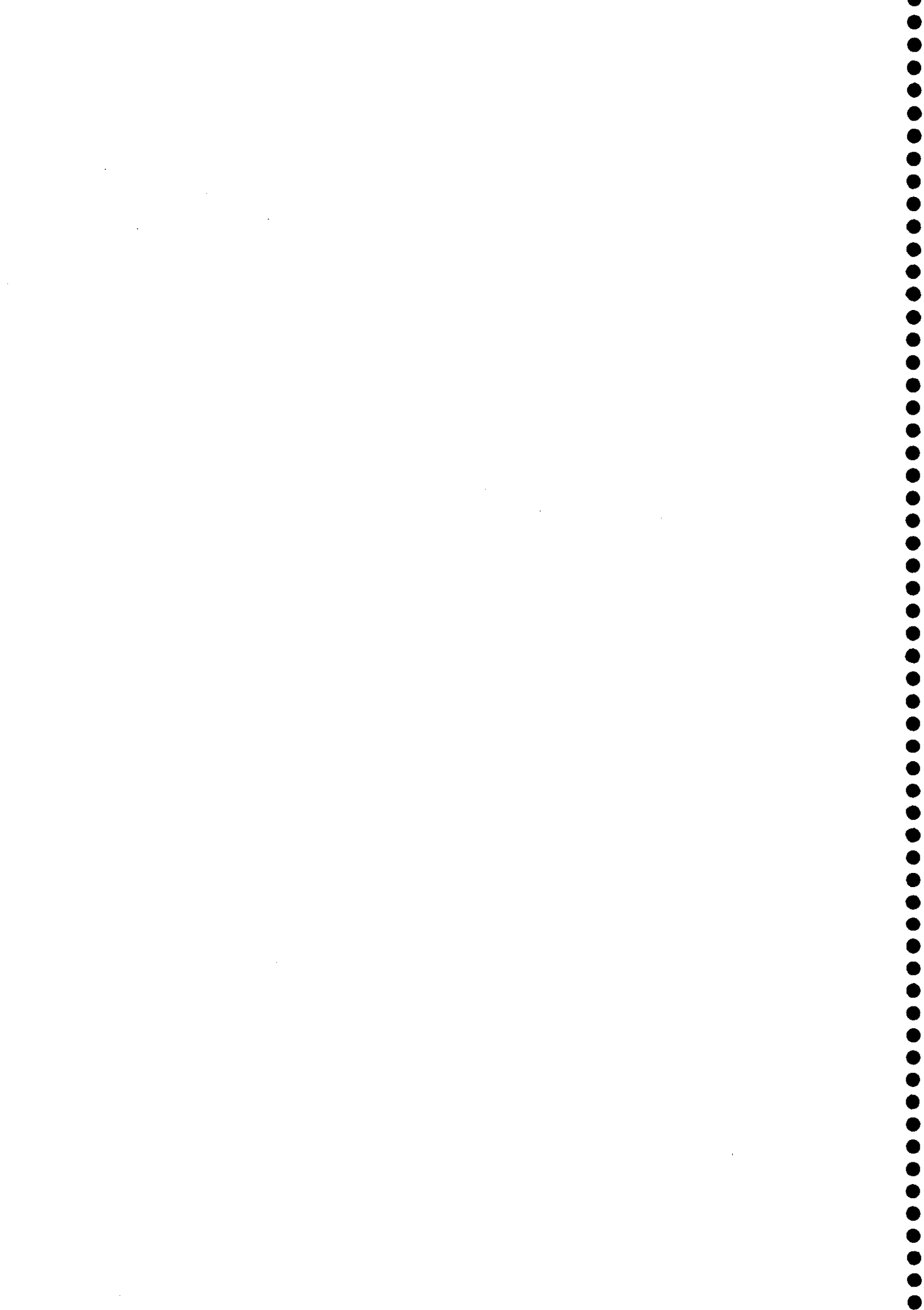
ROUSSEEUW, P.J.; LEROY, A.M., (1987), Robust Regression and Outlier Detection. Edit. John Willey and Sons.

RUIG, W.G.; VAN DER VOET, H., (1994), "Is there a tower in Ransdorp? Harmonization and optimization of the Quality of Analytical Methods and Inspection Procedures", en Littlejohn & Thorburn, Editores, Reviews in Analytical Chemistry, Euroanalysis VIII, Royal Society of Chemistry.

TAYLOR, J.K., (1987), Quality Assurance of Chemical Measurements. Edit. Lewis Publishers, Inc.

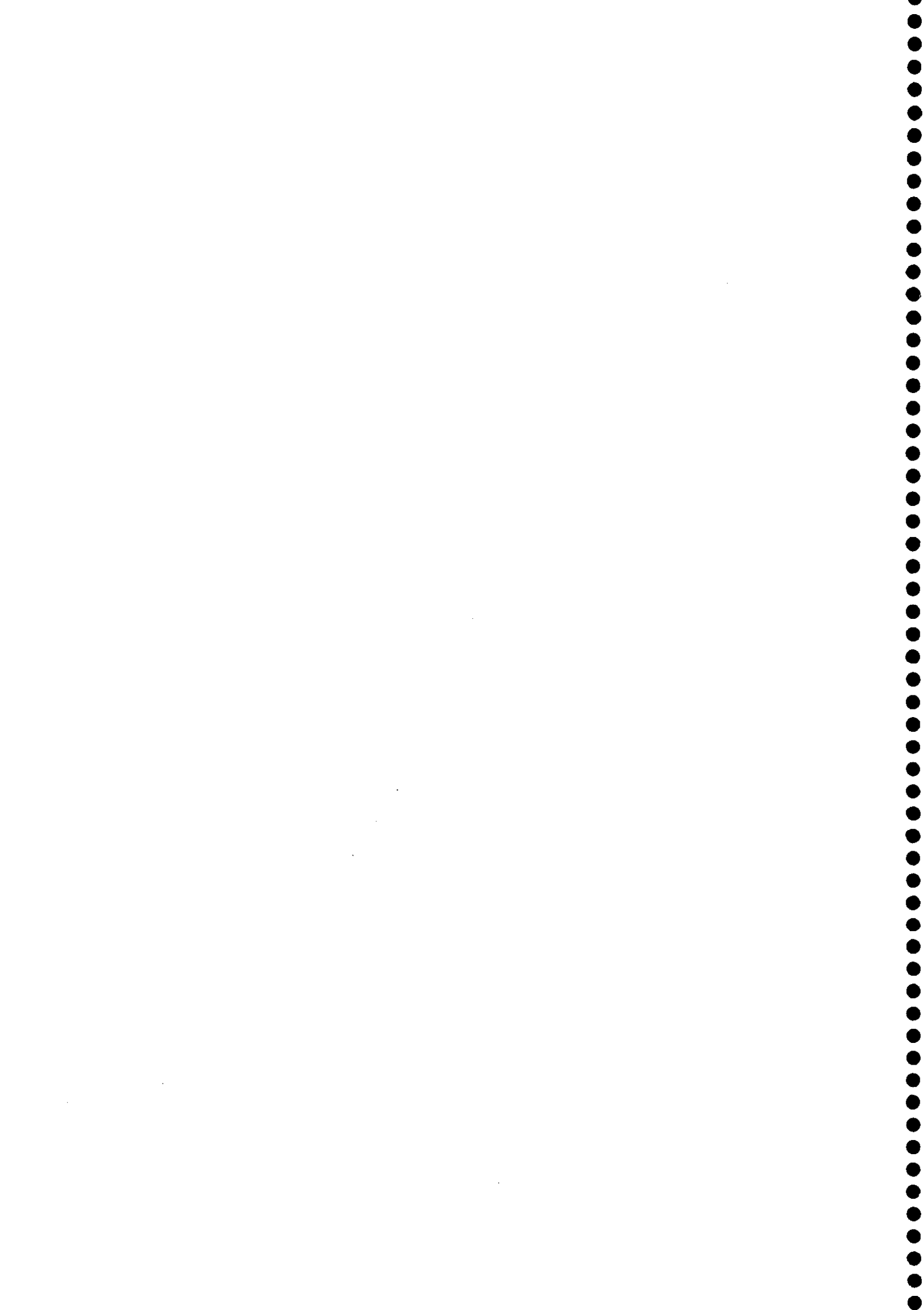
TOMAS, X., (1993), Métodos Quimiométricos en el estudio de la contaminación. I Máster en Ciencia y Tecnología Ambiental. Universidad de A Coruña, 1993-1994

VANKEERBERGHEN, P.; VANDENBOSCH, C.; SMEYERS-VERBEKE, C; MASSART, D.L., (1992), Chem. Intell. Lab. Syst., 12, 3-13



VI.- DISEÑOS FACTORIALES DE PLACKETT-BURMAN APLICADOS AL ASEGURAMIENTO DE CALIDAD

- 1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.
- 2.- DISEÑOS EXPERIMENTALES
- 3.- PARTE EXPERIMENTAL
- 4.- RESULTADOS Y DISCUSION
- 5.- CORRELACION METODO MANUAL vs AUTOMATICO
- 6.- CONCLUSIONES
- 7.- BIBLIOGRAFIA



1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El combustible de aviación más usado hoy en día (aviación mediante turbinas a reacción) es el queroseno, llamado MIL-JP8, JET A1, JET A, en las especificaciones de la NAVY de los EEUU y de la OTAN -según las calidades-. Las especificaciones internacionales de producto han definido al ensayo del Flash Point (punto de deflagración) como uno de los parámetros de calidad (ASTM D1655, 1995; DERD 2494, 1994). Su determinación es importante para cubrir las siguientes misiones principales:

- 1.- Verificar la no existencia de elementos de alta volatilidad que perjudiquen la calidad del queroseno y que indicaría la existencia de cortes ligeros (naftas, gasolinas)
- 2.- Consecuencia de lo anterior, es su empleo como ensayo rutinario en la unidad de producción para control de la misma
- 3.- Establecer las normas y/o guías de seguridad en el embarque, almacenamiento y manejo del queroseno (instalaciones aeroportuarias, porta-aviones y porta-helicópteros, etc.). Un valor anormalmente bajo indica un riesgo en condiciones de alta temperatura, chispas o llamas

El flash point se define (IP 170, 1995) como la más baja temperatura de la muestra, corregida a la presión barométrica de 101.3 kPa, a la cual la aplicación de una llama de ensayo causa la ignición del vapor bajo las condiciones especificadas en el ensayo. La muestra se dice que ha ignicionado (ha hecho deflagración) cuando aparece una llama e instantáneamente se propaga por toda la superficie de la muestra.

El protocolo estándar más empleado para su realización cuando se trata de queroseno es el del Instituto del Petróleo Británico (IP 170, 1995) que se ha constituido en el estándar de las transacciones comerciales. Se denomina, ensayo de determinación del flash point por el aparato Abel.

El procedimiento de ensayo hace uso de un equipo normalizado manual, lento en su ejecución y bastante tedioso. Con una cierta frecuencia aparecen dudas en cuanto a si el ensayo se realizó bien o no. Necesita así mismo, un analista dedicado en exclusiva durante, al menos, 60 min. Todas estas características lo hacen no muy satisfactorio desde el punto de vista de la productividad, fiabilidad y realidad del laboratorio industrial actual.

En las refinerías, la determinación del flash point es una determinación bastante frecuente para diversos tipos de productos que se suele realizar mediante métodos normalizados (automáticos o no) tales como el Flash Point mediante el método de la taza cerrada de Tag (ASTM D56, 1995); el método del Pensky-Martens (ASTM D93, 1995) y el método del equilibrio en la taza cerrada (ASTM D3941, 1995) pero que no son de

aplicación directa al queroseno. Bien es cierto que, actualmente, existen en el mercado equipos que permiten la automatización del procedimiento Abel.

Desde el punto de vista de la validación, el método de elección en caso de litigio es siempre el manual. Además, periódicamente, debe verificarse el comportamiento de los sistemas (validación conjunta del equipo) mediante el uso de un patrón. Ahora bien, en el mercado no hay Patrones Certificados para este ensayo, motivo por el que debe prepararse uno de tipo secundario en cada laboratorio (cuyo valor "verdadero" se obtendrá mediante el método manual). Alternativamente, puede obtenerse un "patrón primario" aceptando como patrón una sustancia química para la cual se conoce el flash point de manera generalizada (handbooks, enciclopedias químicas, libros de propiedades físicas, información de casas comerciales, etc.). Algunas de las sustancias de interés para el presente trabajo podrían ser (BDH, 1992):

- ▶ Anhídrido acético, con un flash = $+54^{\circ}\text{C}$
- ▶ Anisol, $+41^{\circ}\text{C}$
- ▶ Dimetilformamida, $+58^{\circ}\text{C}$

Ahora bien, la cuestión que se plantea en este Capítulo es si se podría emplear alguno de los equipos de los que ya se dispone en el laboratorio como alternativa rutinaria para la medida del flash (previa validación con el método Abel manual).

La pregunta cobró cierto interés a raíz de la adquisición de un equipo automático (con otros propósitos diferentes, en particular la automatización del ensayo del Pensky-Martens antes citado) que presentaba unas características ciertamente interesantes:

- ▶ Flexibilidad
- ▶ Repetibilidad excelente
- ▶ Facilidad de uso
- ▶ Establecimiento sencillo de programas de usuario
- ▶ Comunicación con los sistemas LIMS mediante una conexión estándar RS232C

Dado que el sistema comercial no había sido especialmente diseñado para el test Abel, se decidió desarrollar un programa de trabajo para "automatizar el test Abel" empleando el equipo recién adquirido. Obviamente, en la raíz de esta decisión está la satisfacción (presunta) de los siguientes objetivos:

- ▶ Rápida amortización de equipo
- ▶ Mejora en la precisión de los resultados aportados y mayor fiabilidad
- ▶ Mayor rapidez para obtener un resultado según los criterios del test Abel
- ▶ Reducir costos del laboratorio evitando comprar otro equipo y reduciendo el tiempo de dedicación por persona
- ▶ Simplificar el trabajo del laboratorio

No obstante, no sólo se trata de buscar un método alternativo (en rutina). Desde el punto de vista de un Sistema de Garantía de la Calidad, hay que prever las dificultades y diferencias que puedan surgir en el uso rutinario de este nuevo procedimiento de ensayo (ANDRADE et al, 1993). El siguiente trabajo es, pues, un intento de abordar conjuntamente todos estos objetivos

2.- DISEÑOS EXPERIMENTALES

Con la premisa establecida en el párrafo anterior, deben establecerse los parámetros de trabajo más adecuados y buscar aquellos factores experimentales que puedan afectar los resultados finales. Ahora bien, ésto no se puede abordar con una técnica univariante ya que nada garantiza que los óptimos univariantes establezcan un óptimo general.

Claramente, hay que emplear una técnica multivariante de análisis simultáneo de variables que permita decidir cuáles son críticas de cara al establecimiento del resultado. Una de estas técnicas es bien conocida en el ámbito de la quimiometría, se trata del diseño experimental.

A pesar de que puede pensarse que se trata de un tema con su propio cuerpo de doctrina (y así es), su revisión bibliográfica es bastante complicada ya que el *diseño experimental* está muy relacionado con los temas a los que se aplica. Existen diferentes aplicaciones y diferentes métodos dependiendo del objetivo que se persiga.

Estudios conceptuales pueden encontrarse en Tomás (TOMAS, 1994), ASTM (ASTM E1169, 1995), Peña (PEÑA, 1992), Morgan (MORGAN et al, 1989), Box (BOX et al, 1989) y Jones (JONES, 1986).

Stone (STONE y VEEVERS, 1994) hace un breve estudio en el cual recoge las esencias de las teorías de Taguchi (uno de los grandes artífices del "milagro japonés") que residen en el diseño de experimentos para evaluar factores esenciales para una característica de producción.

En cierta medida, es lo que se hace en el caso práctico presentado en este Capítulo o lo que plantea Saridis (SARIDIS et al, 1991) para estudiar la influencia de algunos parámetros en velocidades de reacción. También en esta línea, Jimidar (JIMIDAR et al, 1993) aplica diseños factoriales parciales a la optimización de la separación de fluoruros y fosfatos en electroforesis capilar.

Uno de los métodos de Taguchi (la relación señal/ruido) es el aplicado por Irusta (IRUSTA et al, 1994) para elegir el método de ensayo más adecuado para el análisis de biofuegos.

Tratamientos más complicados son los descritos por Carlson (CARLSON et al, 1992) el cual prepara un diseño ortogonal y, a continuación, descompone la matriz de resultados mediante componentes principales para identificar la variación sistemática en los datos. Su objetivo final también es la identificación de variables experimentales significativas en ensayos rápidos.

Wold y colaboradores (WOLD et al, 1986) plantean la aplicación previa del diseño experimental a los métodos multivariantes típicos PCA, PLS, SIMCA, etc. La idea base es la búsqueda del mejor modelo descriptor. El mayor inconveniente que cabe citar es que no siempre se puede preparar experimentalmente una matriz de diseño.

De todas las posibles opciones del diseño experimental, se ha elegido el diseño ortogonal de Plackett-Burman (JONES, 1986; ASTM E1169, 1995; BOX et al, 1989) por su sencillez conceptual y, sobre todo, porque en un ambiente industrial permite la máxima reducción de experimentos para ganar una gran cantidad de información acerca de los sistemas bajo estudio (optimización de recursos, tiempo de personal y gastos de reactivos y materiales) al mismo tiempo que permite evaluar la robustez de un procedimiento analítico. Si los parámetros que se supone influyen en el sistema se seleccionan correctamente, realizando N experiencias, se pueden analizar N-1 variables experimentales (cuando N sea múltiplo de 4). Se trata de un diseño factorial (en oposición al completo) saturado (ya que no se pueden evaluar independientemente los factores principales). Evidentemente, la saturación implica pagar el precio del "confounding" pero será responsabilidad del químico decidir qué interacciones (confounding) son posibles y cuáles no (JONES, 1986; JIMIDAR et al, 1993).

El diseño experimental suele realizarse como etapa previa a la optimización multivariante de un proceso analítico. En este trabajo (por razones que se exponen posteriormente) la optimización final no es una etapa viable. Se trata, pues, de realizar un análisis de factores y tomar acciones consecuentes.

2.1.- MATRIZ DE DISEÑO PARA ESTE ESTUDIO

La Tabla I presenta las variables seleccionadas y los motivos de su estudio. La Tabla II recoge el diseño factorial parcial de Plackett-Burman para siete variables. Se presenta el diseño general (JONES, 1986) y el particular para este trabajo.

Se preparó un programa de trabajo para el equipo de acuerdo con las condiciones de trabajo de la norma IP (IP 170, 1995) considerando tres tipos de variables:

- 1.- Del sistema automático, las denominadas A, B y C
- 2.- A partir de una curiosa observación, la denominada D. La observación fue que en algunas ocasiones se formaba una pequeña rendija en el sistema de apertura de la

taza del ensayo (corredera) y que no estaba claro si era o no un fallo mecánico y su grado de influencia en los resultados

3.- Del modo rutinario de trabajo, las denominadas E y F

Para seleccionar los valores experimentales de cada una de ellas, se tomaron los valores requeridos para realizar el método Abel manual (p.e. velocidad de agitación, velocidad de calentamiento, intervalo de ensayo, etc.) y otros valores claramente diferentes (ya sea por exceso o por defecto).

Para lograr una mejor estimación cuantitativa de la influencia de los parámetros y tests implicados en los cálculos, se han seguido las directrices de ASTM (ASTM E1169, 1995) en cuanto a la recomendación de realizar dos series de estudios de forma aleatoria y no consecutiva (para incluir mayor variabilidad y evitar sesgos). En total, se realizaron 16 medidas a lo largo de cuatro días sin seguir ningún orden preestablecido.

Tabla I: Variables estudiadas y razones de elección

CODIGO	VARIABLE	Razón de la elección	Nivel	
			(+)	(-)
A	Velocidad Agitación (r.p.m.)	Saber si la velocidad de agitación debe ser exactamente controlada	30	0
B	Velocidad Calentamiento (°C/min)	Estudiar su influencia	1	0.5
C	Intervalo de ensayo (°C)	Evaluar hasta qué punto la frecuencia en la apertura de la corredera influye en el resultado final	1	0.5
D	Rendija Correjada	Evaluar si un fallo en la posición de cierre de la corredera influirá en el resultado final	sí	no
E	Aireación Muestra (min)	Saber cuánto influye el dejar la muestra destapada durante unos minutos en el banco de trabajo antes de llenar la taza	0	5
F	Volumen Muestra (mL)	Evaluar la importancia de rellenar con muestra exactamente hasta el enrase de la taza	nivel	50
G	Virtual	Estudiar el "ruido de fondo" del sistema	no	no

Tabla II: Diseño experimental empleado

EXPERIENCIA	VARIABLES							A	B	C	D	E	F	G
	A	B	C	D	E	F	G							
1	+	+	+	-	+	-	-	30	1	1	no	sí	50	-
2	-	+	+	+	-	+	-	0	1	1	sí	no	nivel	-
3	-	-	+	+	+	-	+	0	0.5	1	sí	sí	50	-
4	+	-	-	+	+	+	-	30	0.5	0.5	sí	sí	nivel	-
5	-	+	-	-	+	+	+	0	1	0.5	no	sí	nivel	-
6	+	-	+	-	-	+	+	30	0.5	1	no	no	nivel	-
7	+	+	-	+	-	-	+	30	1	0.5	sí	no	50	-
8	-	-	-	-	-	-	-	0	0.5	0.5	no	no	50	-

3.- PARTE EXPERIMENTAL

3.1.- TOMA DE MUESTRA

Todas las muestras se tomaron directamente de los tanques finales de producto siguiendo la normativa ASTM (ASTM D4057, 1995). Las muestras se tomaron en latas metálicas de 5L, limpias y secas. Para realizar los ensayos indicados en la matriz de diseño, se empleó una sola muestra de densidad relativa 0.7918.

Desde el muestreo, hasta el comienzo de los ensayos y siempre que el queroseno no se usaba, se guardaba en nevera (0°C) para evitar pérdidas de elementos volátiles.

3.2.- EQUIPAMIENTO INSTRUMENTAL

3.2.1.- Equipo Abel Manual

Se ha empleado un equipo Abel manual (Stanhope-Seta) standard (IP 170, 1995) sometido al proceso rutinario de control. El funcionamiento de los termómetros empleados por el equipo (IP 74C, para la taza de la muestra; IP 75C, para el baño termostático exterior) se controló mediante el proceso rutinario de chequeo de dos puntos (0° y 100°C) por comparación frente a termómetro certificado.

Para averiguar si se manejaba correctamente el equipo Abel, se tomó una muestra de queroseno y se sometió a ensayos repetidos para evaluar la precisión (reproducibilidad). La Tabla III muestra los resultados obtenidos. Además, el queroseno utilizado para esta evaluación, se convertía en un patrón de tipo secundario útil para evaluar la exactitud del método instrumental que luego se estudiaría. Se observa que la reproducibilidad (medidas en diferentes días) es igual o menor a la establecida por IP como 1.5°C (IP 170, 1995).

Tabla III: Evaluación de la precisión en el método Abel manual

Flash Point (°C)	Estadísticos Precisión (reproducibilidad)
49.0	
50.5	Media (M) = 49.7°C (n=7)
50.5	$S_{(n-1)} = 0.669^{\circ}\text{C}$
49.0	Rango = 1.5°C
50.0	$t (n-1, 95\%, 2 \text{ colas}) = 2.45$
50.0	Intervalo de confianza de la media: $\mu = 49.7 \pm 0.6^{\circ}\text{C}$
49.0	$CV = (S_{(n-1)}/M) * 100 \approx 1.41\%$

3.1.2.- Equipo Instrumental alternativo

El equipo instrumental que se somete a estudio fue el Flash Point Tester Herzog MP 329 de Walter Herzog GmbH Inc. (Alemania). Se seleccionó el sistema de ignición eléctrico y el sensor de temperatura fue una sonda PT 100.

A lo largo de los estudios, se puso de manifiesto que el sistema del ignitor eléctrico se dañaba fácilmente con el uso diario (la resistencia externa que servía como ignitor se fundía). Como consecuencia, una acción a tomar por Garantía de Calidad fue disponer siempre de un stock de dos o tres unidades ignitoras en el almacén.

Como primera providencia, la sonda PT 100 se chequeó para obtener su respuesta operativa. Las características de operación son muy buenas para el intervalo de interés del ensayo (desde 20-80 °C) con menos de 0.2°C de error.

La curva de error se muestra en la Figura 1 (diferencia entre la temperatura observada con el termómetro patrón y la señalada por la PT100). El peor comportamiento se da en el intervalo 0-20°C pero esto no es importante ya que este rango no se emplea en los ensayos de interés en la aplicación aquí abordada. Una acción de Control de Calidad será chequear la respuesta del PT 100 (p.e. una vez cada dos o tres meses).

El programa del usuario empleado para operar el equipo se muestra en la Tabla IV

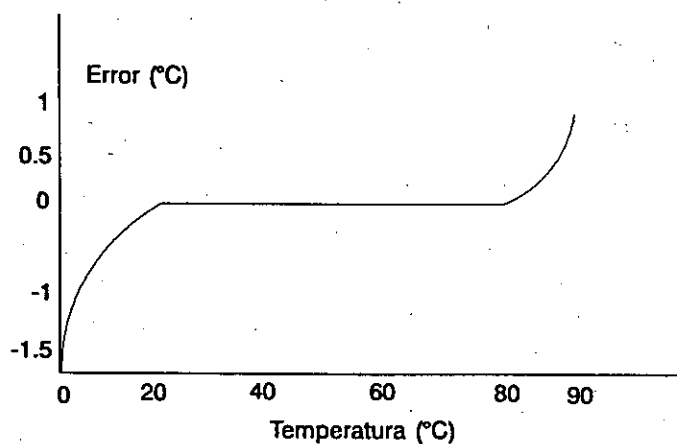


Figura 1: Control de la respuesta de la sonda PT100

Tabla IV: Parámetros que definen el "programa del usuario" empleado para realizar los experimentos

PAGG	01	NO CERRADA
	02	NO STANDARD
	03	°C
	04	OFFSET 0.0K
	05	TEMPERATURA DE INICIO 8°C
	06	FINAL ENSAYO 25°C
	07	INTERVALO DE ENSAYO *
	08	INTERVALO DE ENSAYO *
	09	CAMBIO DE TEMPERATURA 0.0°C
	10	PREIGNICION 0.4°C
	11	VELOCIDAD AGITACION *
	12	ESTADO DE IGNITOR 7
	13	VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO *
	14	VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO *
	15	TEMPERATURA DE ENCENDIDO 0°C
	16	TIPO DE IGNITOR: IGNITOR ELECTRICO
	17	TEMPERATURA ENFRIAMIENTO 40°C
	18	IMPRESORA SI
	19	IMPRESION AUTOMATICA DE RESULTADOS
	20	PREGUNTA DE PRE-ENSAYO SI
	21	PREGUNTA DE SEGURIDAD SI
	22	IMPRESION SI

* = tomados del diseño experimental

4.- RESULTADOS Y DISCUSION

4.1.- EFECTO DE LAS VARIABLES

Como se indicó antes, se llevaron a cabo dos series de análisis independientemente una de otra. Los ensayos de cada serie se hicieron en un orden aleatorio y se muestran en la Tabla V. Los cálculos se realizaron de acuerdo con las notas de Jones y ASTM (JONES, 1986; ASTM E1169, 1995).

Debe destacarse que las correcciones barométricas no se aplicaron debido a que una vez iniciados los cálculos se vió que sólo afectaban la segunda o tercera cifra decimal. Como el resultado final se redondea al número entero más próximo, la corrección no es necesaria. El laboratorio está al nivel del Océano Atlántico y las variaciones barométricas observadas no eran importantes.

La Tabla V muestra como valor crítico para la *t* de Student $t=2.36$. El test *t* es simplemente un modo de evaluar la probabilidad de encontrar un efecto de esta magnitud debido simplemente al cambio (azar) cuando dicho efecto no existe. Valores absolutos mayores que este valor hacen este efecto no atribuible al azar; esto es, el efecto es importante y deberá tenerse en cuenta.

Tabla V: Resultados de los análisis factoriales de Plackett-Burman

EXPERIMENTO	Flash Point (°C)		Variable	Efecto de las variables estudiadas				
	Serie 1	Serie 2		Serie 1 (S1)	Serie 2 (S2)	Promedio	Diferencia (D=S1-S2)	t_{α}
1	51	52						
2	49	43	A	-1.25	+0.25	-0.50	-1.50	-0.518
3	50	50	B	-0.25	-1.25	-0.75	+1.00	-0.872
4	45	44	C	+3.25	+1.75	+2.50	+1.50	+2.905
5	48	49	D	-2.25	-4.75	-3.50	+2.50	-4.067
6	50	51	E	+0.25	+1.25	+0.75	-1.00	+0.872
7	45	46	F	-0.75	-2.75	-1.75	+2.00	-2.034
8	49	50	G	-0.25	+1.75	+0.75	-2.00	+0.872

$$(Efecto)_i = \frac{\sum R(+) - \sum R(-)}{n/2}$$

$$t_{test} = \frac{E_i}{S_{estimada}}$$

$$t_{\alpha} = 2.36$$

$$S_{estimada} = \sqrt{\frac{\sum d^2 (n/8)}{n-1}} \cdot \sqrt{2n}$$

Para entender fácilmente los datos finales de Plackett-Burman, debe señalarse que un valor positivo indica que la respuesta del sistema aumenta cuando se pasa del nivel (-) al (+) de la variable. Lo contrario también es cierto.

Las variables A y B (velocidad de agitación y ratio de calentamiento) no ejercen gran influencia. Este es un hecho interesante porque permite seleccionar los valores indicados por el método Abel manual (30 rpm y 1°C/min) sin necesidad de preocuparse por controlar su cumplimiento con rigurosidad (algo que, *a priori*, no se esperaba).

La variable C, intervalo de ensayo, necesita una explicación detallada. En el ensayo del Flash Point, lo que se busca no es obtener valores elevados; por este motivo, el parámetro C debe ser usado en su nivel más bajo (0.5 °C) ya que si se incrementa su valor (p.e., 1°C) se sobreestiman los valores del flash (lo que se ve en su valor de $t_{\text{experimental}}$).

En lo que se refiere al parámetro D, rendija corregida, se revela como la variable más importante e influyente. El signo negativo denota el hecho de que la no corrección de la rendija (mal cierre de la tapa corredera) dará lugar a un flash anormalmente alto. La gran importancia de este factor revela claramente que los fallos que se habían observado en la corredera no son aceptables y debe ser arreglada (como, efectivamente, lo fue).

El parámetro E, aireación de la muestra, no es importante incluso tomando tiempos de aireación de hasta 20 min. Esto se debe a la baja volatilidad del queroseno (punto inicial de ebullición=150°C) y permite que el hecho de que transcurra un tiempo entre la apertura del recipiente y el llenado de la taza del ensayo no sea importante.

La variable F, volumen de muestra, está en la frontera entre influyente /no influyente. De todas formas, la matriz de diseño se había preparado con una gran diferencia de valores; por ello cabe esperar que pequeñas diferencias en el enrase no afectan el resultado final.

La variable fantasma (G), es un modo de conocer el "ruido de fondo" o variabilidad del sistema. El hecho de que su valor sea claramente inferior al valor crítico de t_{tab} indica que el sistema se había modelizado correctamente. La variable G recoge todas las fuentes de ruido de fondo. Su análisis muestra que todos los efectos que afectan este tipo de ruido son debidos a las posibles pérdidas por materiales volátiles (ver efectos *confounding*). Realmente, la principal fuente de error en este ensayo son las pérdidas de materiales ligeros durante el calentamiento que pueden conducir a un punto anormalmente alto en el flash. Por tanto, una sugerencia para el programa de Control de Calidad es evitar que el queroseno esté sometido a fuentes de calor (aparte de por motivos de seguridad).

Para analizar con mayor detalle el fenómeno de pérdida de elementos volátiles, se

tomó una muestra de queroseno y se dopó con cantidades crecientes de naftas ligeras (flash point $\approx 30^{\circ}\text{C}$). Se hicieron medidas de las mezclas justamente después de prepararlas y cinco minutos después de dejarlas en reposo (vaso de precipitados de 100 mL, boca abierta, temperatura ambiente del laboratorio). La Tabla VI muestra que incluso en estas condiciones, la volatilidad no ejerce un efecto crucial (desde luego, sí se produce una caída del valor del flash point, pero debido al fenómeno de mezcla).

Tabla VI: Efectos de la contaminación con nafta ligera y exposición al aire en el flash point de un queroseno

Contenido en nafta ligera [% (v/v)]	No ^b	1		2		3	
Exposición ^a		NO	SI	NO	SI	NO	SI
Flash Point ($^{\circ}\text{C}$)	49	39	39	32	32	24	26

^a aireación durante 5 min.

^b queroseno no contaminado

4.2.- EFECTOS CONFOUNDING

El estudio de los efectos confounding (confusión o interacción entre las variables) se realizó únicamente para evaluar las interacciones de segundo orden ya que no cabe esperar que las de mayor orden puedan afectar a este problema. Este sistema sólo presenta como posibles las combinaciones de efectos de la Tabla VII.

Tabla VII: Efectos confounding seleccionados

Variable	Posibles combinaciones confounding
A	(*)
B	AF
C	(*)
D	AC
E	(*)
F	AB CE
G	AE BC DF
(*) las combinaciones posibles no son reales	

Las combinaciones de factores sugieren que el *confounding* viene determinado por la pérdida de elementos volátiles, algo que se ha tratado de evitar al máximo dentro de lo posible.

5.- CORRELACION METODO MANUAL vs AUTOMATICO

El paso final consistió en establecer el programa final del usuario (Tabla VIII) y estudiar la correlación entre los métodos manual y automático.

Tabla VIII: Parámetros que definen el "programa del usuario" final

PAGG	01	NO CERRADA
	02	NO STANDARD
	03	°C
	04	OFFSET 0.0K
	05	TEMPERATURA DE INCIO 8°C
	06	FINAL ENSAYO 25°C
	07	INTERVALO DE ENSAYO 0.5
	08	INTERVALO DE ENSAYO 0.5
	09	CAMBIO DE TEMPERATURA 0.0°C
	10	PREIGNICION 0.4°C
	11	VELOCIDAD AGITACION 30 r.p.m.
	12	ESTADO DE IGNITOR 7
	13	VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO 1°C
	14	VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO 1°C
	15	TEMPERATURA DE ENCENDIDO 0°C
	16	TIPO DE IGNITOR: IGNITOR ELECTRICO
	17	TEMPERATURA ENFRIAMIENTO 40°C
	18	IMPRESORA SI
	19	IMPRESION AUTOMATICA DE RESULTADOS
	20	PREGUNTA DE PRE-ENSAYO SI
	21	PREGUNTA DE SEGURIDAD SI
	22	IMPRESION SI

Dicha correlación se establece empleando distintas muestras de querosenos procedentes de distintos lotes de producción. Los resultados se muestran en la **Figura 2**. Se aprecia un offset de 1°C entre los dos métodos con lo que el método automático puesto a punto produce resultados un grado más altos que el método Abel manual.

La repetibilidad del método propuesto se encontró que era menor a 1°C con lo que se sitúa dentro de los límites permitidos por IP (IP 170, 1995).

Debe hacerse notar que un proceso de optimización (p.e., un estudio simplex) no es de utilidad en este trabajo ya que conduciría justamente a obtener condiciones de trabajo contrarias a las aquí deseadas ya que la búsqueda de un máximo o un mínimo conduciría a otros valores en los parámetros estudiados.

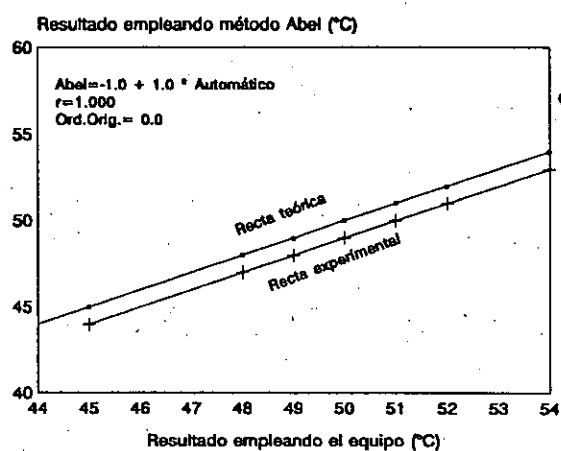


Figura 2: Correlación Abel manual-método automático

6.- CONCLUSIONES

- 1.- Los diseños de Plackett-Burman son un arma poderosa para establecer programas de Garantía y Control de Calidad para un método analítico ya que permite evaluar qué variables deben controlarse con mayor exigencia. También se revelan como útiles para optimizar los recursos del Laboratorio (mejores resultados y productividad).
- 2.- Los diseños de Plackett-Burman permiten identificar posibles fuentes de errores y problemas en el trabajo rutinario, en el ensayo del Flash Point realizado con el equipo señalado, cabe citar:
 - 2.1.- Control estricto de las condiciones de operación de la corredera de la taza de ensayo
 - 2.2.- Mantener algún repuesto del ignitor eléctrico
 - 2.3.- La taza de ensayo debe llenarse hasta la marca
- 3.- El método Abel manual puede ser sustituido por el método automático propuesto.
- 4.- El método automático implementado proporciona resultados un grado centígrado mayores que el Abel manual pero con una buena repetibilidad.

7.- BIBLIOGRAFIA

ANDRADE, J.M.; PRADA, D.; MUNIATEGUI, S.; GOMEZ, B.; PAN, M., (1993), Fuel, 72, 251-255

ASTM D56, (1995), Test Method for Flash Point by Tag Closed Tester, Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.01, ASTM, Philadelphia, PA, 19103

ASTM D93, (1995), Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Tester, Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.01, ASTM, Philadelphia, PA, 19103

ASTM E1169, (1995), Standard Guide for Conducting Ruggedness Tests, Annual Book of ASTM Standards, Vol 14.02, ASTM, Philadelphia, PA, 19103

ASTM D1655, (1995), Standard Specification for Aviation Fuels, Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.01, ASTM, Philadelphia, PA, 19103

ASTM D3941, (1995), Standard Test Method for Flash Point by the Equilibrium Method in Closed-Cup Apparatus, Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.03, ASTM, Philadelphia, PA, 19103

ASTM D40757, (1995), Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products, Test Method for Flash Point by Tag Closed Tester, Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.03, ASTM, Philadelphia, PA, 19103

BDH, (1992), Catálogo Comercial de Productos, Merck Corp.

BOX, G.E.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S., (1989), Estadística para investigadores. Edit. Reverté, (Barcelona).

CARLSON, R.; NORDAHL, A.; BART, T.; MYKLEBUST, R., (1992), Chem. Intell. Lab. Syst., 12, 237-255

IRUSTA, R.; ANTOLIN, G.; VELASCO, E.; GARCIA, J.C., (1994), Biomass & Bioenergy, 6 (5), 405-413

JIMIDAR, M.; KHOTS, M.S.; HAMOIR, T.P.; MASSART, D.L., (1993), Química Analítica, 12, 63-68

JONES, K., (1986), International Laboratory, November, 32-45

MORGAN, E.; BURTON, K.W.; CHURCH, P.A., (1986), *Chem. Intell. Lab. Syst.*, 5, 283-302

PEÑA SANCHEZ DE RIVERA, D., (1992), *Estadística, Modelos y métodos*, 2, Modelos lineales y series temporales. Alianza Editorial, (Madrid).

SADIRIS, N.C.; THANASOULIAS, N.C.; EVMIRIDIS, N.P., (1991), *Chem. Intell. Lab. Syst.*, 12, 49-55

STONE, R.A.; VEEVERS, A., (1994) *J. of Chemometrics*, 8, 103-110

TOMAS, X., (1994), Técnicas de optimización (método EVOP y diseños de Doehlert) en CELA, R. (Editor), *Avances en Quimiometría Práctica*. Edit. Universidad de Santiago de Compostela

WÖLD, S.; SJÖSTRÖM, M.; CARLSON, R.; TORBJÖRN, L.; HELLBERG, S.; SKAGERBERG, B.; WIKSTRÖM, C.; ÖHMAN, J., (1986), *Anal. Chim. Acta*, 191, 17-32

**VII.- EVALUACION DEL LABORATORIO INDUSTRIAL EN
AUSENCIA DE MATERIALES DE REFERENCIA.
DETERMINACION DEL PUNTO DE CRISTALIZACION EN
QUEROSENOS**

- 1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA
- 2.- TECNICAS DE EVALUACION DE DATOS
- 3.- MUESTRAS Y LABORATORIOS
- 4.- CALCULOS
- 5.- CONCLUSIONES
- 6.- BIBLIOGRAFIA

1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Como establece textualmente la guía de RELE acerca de la competencia técnica de los laboratorios de ensayo (CGA-RELE-LE, 1994) en su página 11/25 apartado 5 «... el programa global de calibración (...) debe concebirse y aplicarse de forma que, cuando sea aplicable, pueda asegurarse la trazabilidad de las medidas efectuadas por el laboratorio en relación con patrones nacionales o internacionales disponibles. Cuando no sea aplicable la trazabilidad en relación con patrones nacionales o internacionales, el laboratorio de ensayo deberá poner de manifiesto satisfactoriamente la correlación o la exactitud de los resultados (por ejemplo, mediante su participación en una comparación de ensayos interlaboratorio) ...»

Ahora bien, la existencia de patrones homologados no ya a nivel nacional sino también internacional es un tema altamente preocupante. Su abundancia es realmente escasa y los que hay son muy caros y con una gama bastante parca. Características estas bastante perjudiciales en el mundo industrial donde este tipo de materiales son necesarios no sólo por sus evidentes ventajas analíticas sino también (y esto, a veces, no se tiene en cuenta) por el ahorro de tiempo y esfuerzos que permiten.

Efectivamente, la existencia de un/os patrón/es homologado/s adecuado/s al control de un ensayo analítico evitará la engorrosa tarea de tener que repetir varias veces una muestra a lo largo de los turnos que completan la jornada normal de trabajo.

Ya que las ventajas típicas son obvias en cuanto a evaluación de exactitud y precisión, detengámonos brevemente en el aspecto de la productividad y disminución de costos que la existencia de los Materiales de Referencia suponen para el laboratorio industrial; especialmente para una industria de base como es la del refino del crudo de petróleo (ANDRADE et al, 1992).

- ▶ En primer lugar, debe considerarse la disminución de costos asociados al gasto de reactivos y materiales que, si bien en algunos ensayos es bajo, en otros, deberá procederse al tratamiento de muestras, preparación de disoluciones, etc. Habrá también una disminución de costos asociados al tiempo de dedicación de personal.
- ▶ Con la frase acuñada de que se piden «*las cosas para ayer*», es reconocida la prisa con la que siempre se trabaja en este tipo de laboratorios. De ahí que sea complicado explicar a los ensayistas la necesidad de repetir varias veces una medida o que los diferentes resultados deben ser "independientes" unos de otros. Encontramos así un vicio de operación que es muy difícil de eliminar: la denominada por Jurán (JURAN, 1988) «*influencia psicológica*» según la cual los ensayos reiterados no son fácilmente independientes no ya en un sólo ensayista sino también entre varios de ellos.

- ▶ En bastantes casos, la metodología de chequeo y control de equipos se basa en guías extranjeras (en el campo del refino, ASTM, IP, UOP) las cuales referencian productos comerciales o equipos difíciles de disponer en nuestro país. Por supuesto, lo mismo cabe decir de los patrones existentes. Esto obliga a la dirección del laboratorio a buscar una buena red de suministradores / importadores. Además, los costos asociados a impuestos de aduanas y tiempos muertos por la espera suelen ser altos (muchas veces por retención en las Consignas de Aduanas).
- ▶ Considerando la labor del Técnico en el laboratorio industrial, se ve una gran diferencia con respecto a su papel a nivel académico; especialmente en cuanto a: la gestión de informes, contrainformes, comunicaciones, planificación, relaciones con el personal, relaciones externas con compradores y con suministradores (máxime en la recepción de materias primas). De ahí que el tiempo disponible sea tan escaso como para atreverse a pensar en ejercicios intra-laboratorio.
- ▶ Como punto final, recuérdese que el análisis intra-laboratorio permite evaluar problemas internos de precisión, no de exactitud. Para lo segundo sólo hay dos vías: los ejercicios inter-laboratorio y/o el uso de Materiales Homologados.

A pesar de esta problemática, es claro que una industria no puede permitirse desconocer cómo está trabajando su laboratorio; tanto por las relaciones contractuales como por la necesidad de control de la Planta productiva.

Indiscutiblemente, algunas veces puede evitarse el problema tomando sustancias químicas puras, de características ampliamente reconocidas y sometiénolas a los ensayos pertinentes en nuestros equipos. En otras ocasiones, se trata de emplear un patrón secundario en lugar de uno primario del que no se dispone. Tal sería el caso del manejo de una disolución de cromato potásico en lugar de un filtro especial para el chequeo rutinario de un espectrofotómetro UV-VIS. Desafortunadamente, estas soluciones no son muy aplicables en la industria petroquímica debido a las matrices tan complejas con las que se trabaja.

Actualmente en España, el Instituto Nacional de Técnicas Aeroespaciales (INTA) y, mucho más recientemente, el Comité Ibérico de Laboratorios del Petróleo (a nivel Luso-Español) se encargan de organizar trimestralmente ejercicios interlaboratorio a nivel de las industrias del refino. Como principal objeción, puede mencionarse que excepto el aporte de unos estadísticos, se deja el estudio de los datos a los Técnicos responsables de cada laboratorio participante. Algo de dudosa efectividad por los problemas antes mencionados de tiempo disponible y por la falta de formación quimiométrica.

De algunos de estos ejercicios se parte para desarrollar el resto de este trabajo.

Uno de los ensayos típicos que se realizan para controlar la calidad y la planta de

producción del queroseno es la determinación del punto de cristalización (ASTM D2386, 1995). Consiste básicamente en tomar 25 ml de muestra a ensayar e introducirla en un vaso Dewar normalizado. Este vaso se introduce en uno mayor (dimensiones y características también normalizadas) y se somete a bajas temperaturas hasta que se observa la aparición de cristales en el producto (alrededor de unos -48°C , si el producto está dentro de especificaciones). El único sistema de medida es un termómetro de características normalizadas y la detección se hace mediante observación visual.

Si bien en el mercado hay equipos que realizan este ensayo de forma automática, la comprobación de los mismos y validación, así como toda resolución de conflictos contractuales debe hacerse por el método manual. No obstante, en ambos casos, aparece un serio problema (como establece la propia *Association for Standardization and Testing Materials*; ASTM D2386, 1995): no existe un material de referencia adecuado o aceptado como tal para este ensayo.

Esta es la razón de que se haya seleccionado este ensayo (que posee claros matices de subjetividad) para abordar un ejemplo de estudio de los datos emanados de un ensayo interlaboratorio. En él se pretenderá estudiar cómo se opera dentro de un laboratorio particular y compararlo con el resto de los laboratorios del sector petroquímico español (en relación con este ensayo).

Recientemente, la Compañía Logística de Hidrocarburos española (CLH, antigua CAMPSA) y el INTA (Instituto Nacional de Técnicas Aeroespaciales) han preparando un material de referencia para el control del ensayo del Punto de Cristalización. Para ello han contado con la colaboración de 13 laboratorios distribuidos por la Península Ibérica (Comité Ibérico de Laboratorios de Petróleo).

Ahora bien, tanto la necesidad de evaluar las características operativas antes expuestas como el hecho de que este trabajo se iniciase antes de la existencia de este material (todo material remanente de estos ejercicios se convierte en patrón primario), hace interesante el presente estudio, máxime considerando que aborda un problema general de la industria. Además, este tipo de estudios suele ser una etapa previa al ejercicio final donde se analiza el material patrón.

Aunque no se puede negar que el número de patrones disponibles en el mercado ha ido aumentando, desde luego no lo hace de la forma rápida que sería necesario debido (obviamente) a la dificultad en la obtención de materiales de referencia (muy especialmente en el campo petroquímico): necesidad de alto número de laboratorios participantes en los ensayos, experiencia en este tipo de ejercicios (incluyendo la concienciación por no "trucar" los datos); necesidad de repetir varios ejercicios para lograr mejoras, evaluación de distintas metodologías (cuando ello es posible), etc. (GRIEPINK, 1989).

Esta temática está en franca expansión en la Química Analítica actual tanto por sus

repercusiones económicas como por su necesidad para validar los métodos analíticos que se están publicando (para los cuales no existe método alternativo ni patrones homologados).

Buena prueba son, a título de ejemplo, algunos de los recientes trabajos publicados en este área de trabajo.

Dawson (DAWSON et al, 1990) hace una breve introducción acerca del Aseguramiento de la Calidad y plantea la necesidad de comprobar hasta qué punto son iguales los resultados aportados por diferentes laboratorios empleando distintos métodos de ensayo para determinar Boro en madera tratada con productos de preservación. Emplea los estudios de Análisis de la Varianza (ANOVA).

Danzer (DANZER et al, 1991) desarrolla un sistema experto que ayuda en la evaluación e interpretación de los estudios interlaboratorio. Su avance más interesante es el uso de algunos conceptos no paramétricos.

Stephens (STEPHENS et al, 1992) estudia el comportamiento de 19 laboratorios de 14 países para analizar tres muestras por triplicado. Trata de determinar dioxinas y furanos en leche y sangre humanas. El trabajo fue liderado por la OMS (Organización Mundial de la Salud). La gran cantidad de datos que obtiene le permite aplicar Análisis de Componentes Principales para identificar muestras y laboratorios anómalos.

El método de Youden que se ha seleccionado en esta Memoria también fue aplicado por Ketterer (KETTERER, 1992) para estudiar la exactitud y establecer un programa de control para un método de ICP-Masas en muestras ambientales dopadas con el isótopo ^{204}Pb .

Menditto (MENDITTO et al, 1992) discute algunos de los problemas que se producen en la organización de programas de Aseguramiento de Calidad para la determinación de elementos traza en sangre. Se inclinan por el uso de estadísticos no paramétricos (mediana e intervalos de confianza asociados).

Como cabía esperar, los estudios interlaboratorio son muy frecuentes en el ámbito clínico. Acaban de exponerse algunos ejemplos, pero también pueden citarse a Dyszel (DYSZEL et al, 1993) que lideran un estudio en el que tratan de determinar drogas en orina en el ámbito de los EEUU.

Thompson (THOMPSON et al, 1993) se muestra preocupado por la robustez de los estudios ANOVA (que parten de la asunción de multinormalidad) y propone una vía para realizar ANOVA robustos.

Por último, citar dos trabajos de posible repercusión en la industria. Uno de policlorobifenilos en pescados (DE VOOGT et al, 1994) y otro, español, de metales

pesados en matrices ambientales (RAURET et al, 1995) organizado por la Sociedad Española de Química Analítica (SEQA) en el cual participó el Departamento de Química Analítica de la Universidad de La Coruña.

2.- TECNICAS DE EVALUACION DE DATOS

Aunque las técnicas más habitualmente usadas para realizar este tipo de estudios se basaban en el ANOVA (YOUTDEN y STEINER, 1984; ASTM RR D-2-1007, 1995), se ha elegido un procedimiento diferente de análisis de datos definido según los procedimientos de Youden (YOUTDEN y STEINER, 1984).

El método de análisis de datos de ejercicios inter-laboratorio de Youden presenta características bastante más atractivas que los clásicos de ANOVA y que se pueden resumir en las siguientes:

- ▶ El trabajo exigido a los laboratorios es el mismo (o menor)
- ▶ Permite evaluar cómo se trabaja con muestras distintas entre sí aunque parecidas y con poco trabajo se puede analizar un mayor número de materiales
- ▶ Permite obtener la misma información obtenida por los métodos ANOVA pero, además, expresar las conclusiones de forma más intuitiva y gráfica ya que se tienen salidas gráficas
- ▶ Los problemas asociados a las «*influencias psicológicas*» de los analistas cuando han de repetir varias veces un ensayo o diversos analistas trabajan con la misma muestra (las expresiones «a mi me daba ...») se evitan drásticamente puesto que se trataba con muestras diferentes en todos los casos.
- ▶ Las exigencias de partida son estadísticamente menos exigentes en el Método de Youden que en el ANOVA, por lo que son más fácilmente alcanzables
- ▶ Permite comparar gráficamente las diferentes metodologías usadas (si ello es lo que se busca).
- ▶ Es una vía sencilla para obtener varios (al menos, dos) patrones homologados a nivel nacional/internacional.

3.- MUESTRAS Y LABORATORIOS

Para realizar los estudios aquí presentados, se ha partido de ejercicios interlaboratorio realizados por los laboratorios adscritos al Programa Periódico de Correlaciones dirigido por el INTA y que se realiza entre los Laboratorios de los Complejos Petroquímicos de España (12 laboratorios en total) (INTA, informes de correlación nº 90020, 90072, 90103, 90132, 91023, 91080, 91125 y 91176).

De los datos disponibles se han seleccionado los correspondientes a la determinación del punto de cristalización de 8 muestras distintas de Querosenos RD. Por motivos obvios (y como indican todas las guías para la realización de estudios inter-laboratorios), los laboratorios se han codificado; sólo cada laboratorio sabe cuál es su número clave.

El período de tiempo analizado se corresponde al bienio 1990-1991 ya que como Youden señala (YOUTEN y STEINER, 1984), los análisis de datos interlaboratorio, sólo tienen sentido si se hacen a medio o largo plazo. El corto plazo es siempre algo indicativo, no totalmente esclarecedor.

Las muestras estudiadas se codificaron como sigue, (las letras sencillas se han dado para facilidad de trabajo y se mantendrán a lo largo de todo el estudio):

- ▶ I/234/302/90.020: (W)
- ▶ I/234/232/90.072: (X)
- ▶ I/234/466/90.103: (Y)
- ▶ I/234/466/90.132: (Z)
- ▶ I/234/466/91.023: (α)
- ▶ I/234/466/91.080: (β)
- ▶ I/234/466/91.125: (Δ)
- ▶ I/234/466/91.176: (δ)

W, X, Y, Z son las muestras correspondientes al año 1990

α , β , Δ , δ son las muestras correspondientes al año 1991

Los datos obtenidos se expresan en °C y se presentan en la Tabla I (se omite el signo negativo en todos los casos).

4.- CALCULOS

A continuación se presenta el esquema de los cálculos realizados y los gráficos más relevantes obtenidos para los dos años estudiados. Ante todo decir que para evitar el

grave perjuicio que se produce en los cálculos estadísticos de las varianzas al redondear demasiado pronto los datos, se ha trabajado en todo el proceso de cálculo con el máximo posible de cifras decimales. Los datos que aquí se presentan están redondeados para abreviar. En este sentido, en los datos originales, se observa un "redondeo excesivo" en los números que se han aportado. Siguen las indicaciones del método de ensayo, pero se hubiese preferido disponer de los datos obtenidos antes de redondear (p.e., 49,46°C en lugar de 49,5°C).

Tabla I: Valores experimentales en °C según muestras y laboratorios (se omite el signo negativo)

LABORATORIO	Muestra							
	W	X	Y	Z	α	β	Δ	δ
1	51.0	55.0	47.0	52.0	57.0	48.5	49.0	47.0
2	57.0	64.0	53.5	55.0	52.0	49.0	51.0	50.0
3	—	60.0	49.4	50.0	48.0	52.0	49.0	49.5
4	50.0	59.0	49.0	50.0	48.0	48.0	49.0	50.0
5	52.0	59.0	50.0	49.0	48.0	48.5	52.0	48.5
6	50.0	55.0	50.0	49.0	48.0	47.0	47.0	48.0
7	52.0	60.0	50.0	52.0	48.0	50.0	52.0	49.0
8	51.0	58.0	49.5	49.5	47.5	49.0	49.0	47.5
9	54.0	52.0	52.0	47.0	48.0	48.0	47.0	47.0
10	51.5	59.0	50.0	51.0	48.0	48.0	49.5	48.0
11	51.0	59.0	46.0	49.0	—	48.0	49.0	48.0
12	51.0	57.0	44.0	49.0	52.0	49.0	48.0	48.0

Las muestras se ha emparejado temporalmente según el esquema: W-X, Y-Z, α - β , Δ - δ .

El primer paso, es una ordenación de los laboratorios por el valor experimental presentado (realizar el ranking). El test estadístico que nos permite tomar decisiones en cuanto a los resultados del ranking se establece a partir de la tablas del trabajo de Youden (YOUTEN y STEINER, 1984) y que, para 12 laboratorios y cuatro muestras diferentes (95% de confianza) establece los límites: 7 y 45.

Así pues, se pueden establecer ya las siguientes conclusiones (reforzadas al hacer los cálculos detallados, ver Tablas II y III):

Año 1990:

- El Laboratorio 2 presenta sistemáticamente valores más altos que sus compañeros quedando claramente fuera de los límites señalados. Estudios posteriores confirman este detalle por lo que deberán obviarse sus valores para alcanzar conclusiones

realistas para el resto del grupo.

Tabla II: Ranking de las muestras del año 1990

LABORATORIO	Muestra				Total
	W	X	Y	Z	
1	7.5	10.5	10	2.5	30.5
2	1	1	1	1	4
3	—	2.5	8	5.5	16(*)
4	10.5	5.5	9	5.5	30.5
5	3.5	5.5	4.5	9.5	23
6	10.5	10.5	4.5	9.5	35
7	3.5	2.5	4.5	2.5	13
8	7.5	8	7	7	29.5
9	2	12	2	12	28
10	5	5.5	4.5	4	19
11	7.5	5.5	11	9.5	33.5
12	7.5	9	12	9.5	38

(*) Este laboratorio no puede evaluarse en la totalidad de las ocasiones, no obstante, no parece tener problemas

Tabla III: Ranking de las muestras del año 1991

LABORATORIO	Muestra				Total
	α	β	Δ	δ	
1	1	6.5	7	11.5	26
2	2.5	4	3	1.5	11
3	7	1	7	3	18
4	7	9.5	7	1.5	25
5	7	6.5	1.5	5	20
6	7	12	11.5	7.5	38
7	7	2	1.5	4	14.5
8	11	4	7	10	32
9	7	9.5	11.5	11.5	39.5
10	7	9.5	4	7.5	28
11	—	9.5	7	7.5	24(*)
12	2.5	4	10	7.5	24

(*) Este laboratorio no puede evaluarse en la totalidad de las ocasiones, no obstante, no parece tener problemas

- El Laboratorio 12 presenta sistemáticamente valores más bajos que el resto de sus compañeros, deberán tenerse en cuenta sus valores de la misma forma que el caso anterior.
- El Laboratorio 9 merece un estudio especial por su curiosidad: este Laboratorio muestra, en promedio, una tendencia a valores bajos, pero véanse los grandes giros

que da su clasificación; en unos casos da valores muy altos y en otros los da bajos. Está bastante claro, que este laboratorio usa un procedimiento manual de análisis del Punto de Cristalización y que sus ensayistas no tienen el mismo criterio (o el mismo cuidado, o la misma aptitud ó, simplemente, la misma capacidad visual -recuérdese que el ensayo se ha elegido precisamente para analizar este tipo de detalles-)

- El Laboratorio 4 muestra una tendencia similar aunque sin tanta brusquedad

Año 1991:

- El Laboratorio 2 vuelve a ser el que presenta sistemáticamente valores más altos a pesar de que sus resultados han mejorado bastante con respecto al año anterior, deben tratarse con precaución aunque no son tan graves como en el año 1990.
- El Laboratorio 9 es el que muestra ahora una fuerte tendencia a dar valores sistemáticamente más bajos que todos los restantes.
- Lo mismo que se apuntaba en el año 1990 para el laboratorio 9, cabe mencionar ahora para los 8 y 12 aunque las tendencias no son tan acusadas. En cuanto al laboratorio 1, decir que deberían revisar sus criterios ya que tienen grandes diferencias en las puntuaciones.

Una forma clara de ver estos detalles y que permite intuir las precisiones y exactitudes con las que trabajan los laboratorios está en las representaciones gráficas que se muestran a continuación. Evidentemente, se habla de exactitud relativa.

Las Figuras 1, 2, 3 y 4 se realizan aparejando muestras de acuerdo con el orden indicado anteriormente.

Hay que mencionar que este es un orden elegido de entre los posibles ya que Youden establece el sistema de "muestras emparejadas" para trabajar a diversos niveles dentro de un mismo tipo de muestra o con varias muestras diferentes (aunque similares). Aquí lo que se ha hecho es tomar varias muestras muy parecidas (Kerosenos RD que se encontraban dentro de especificaciones). Este emparejamiento ha puesto de manifiesto bastante bien los extremos antes aludidos en cuanto a cómo operaban los diferentes laboratorios.

En las figuras, se observa además de lo antes comentado, un hecho interesante:

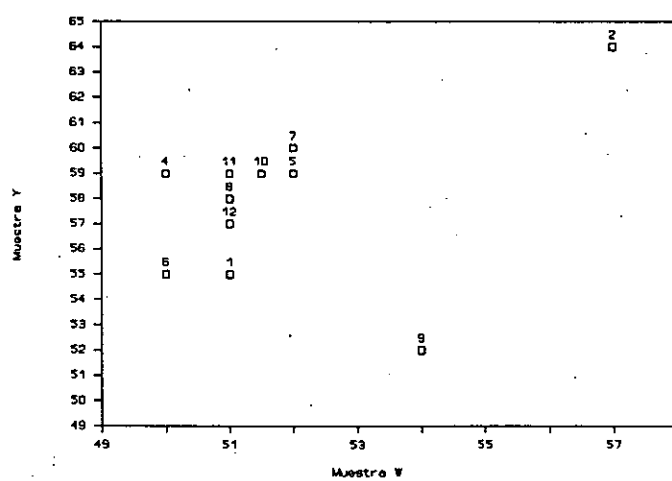


Figura 1: Emparejamiento de las muestras W-X

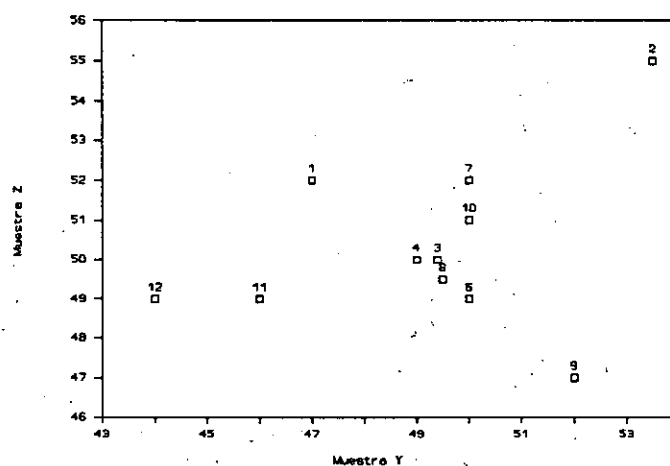
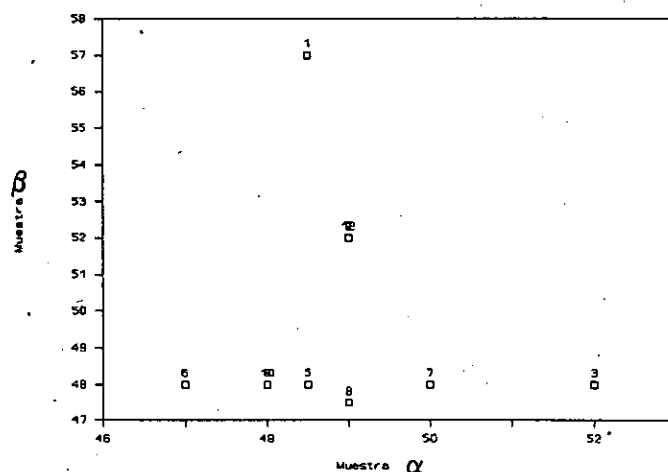
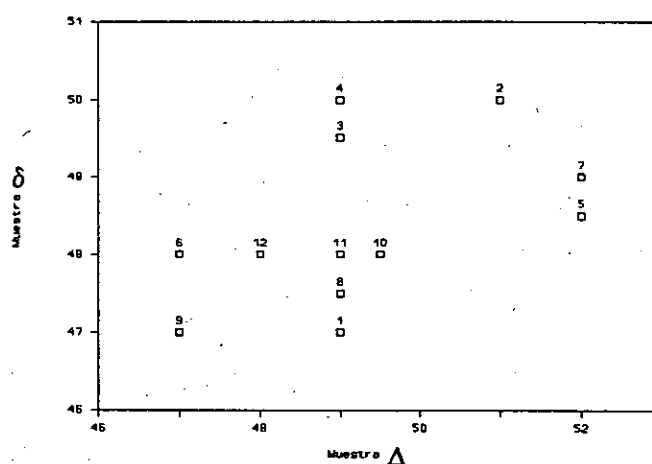


Figura 2: Emparejamiento de las muestras Y-Z

Figura 3: Emparejamiento de las muestras α - β Figura 4: Emparejamiento de las muestras Δ - δ

En las dos gráficas del año 1990 (Figuras 1 y 2) la pauta de distribución es tipo circular mientras que en el año 1991 (Figuras 3 y 4) la pauta es elíptica con el eje mayor en la recta de 45° . Esto parece indicar un desplazamiento desde una predominancia de errores aleatorios hacia errores principalmente de tipo sistemático, lo cual es característico de los ensayos analíticos y estudios interlaboratorio. No obstante, en el segundo semestre (Figura 4) los valores parecen volver a indicar predominancia de errores aleatorios y una mejoría generalizada en los laboratorios reflejada en una

distribución de puntos mucho más homogénea.

4.1.- CALCULO DE ERRORES

A partir de las Tablas anteriores se procede al cálculo de los errores totales, sistemáticos y aleatorios asociados a estos datos. Los cálculos se harán según el esquema propuesto por Youden (YOUTEN y STEINER, 1984).

En ellos, S_r es el estimado del error aleatorio (random)

S_b es el estimado del sesgo (bias)

S_d es el estimado del error global del sistema bajo estudio

Año 1990, primer semestre

La Tabla IV muestra los cálculos asociados al primer semestre. Se observa que el Laboratorio 3 debe quedar fuera del estudio debido a que presenta un dato no reportado (missing).

Para el cálculo del error aleatorio, el Laboratorio 9 presenta una gran influencia (más del 50% del sumatorio de los cuadrados ver Tabla IV) lo que confirma lo apreciado en el Ranking. El hecho de que los Laboratorios 2 y 12 no presenten problemas en este cálculo se debe a que tienen buena precisión. Ahora bien, para el cálculo del error global, se observa que el laboratorio 2 debe ser eliminado del estudio como se sospechaba al observar la Figura 1. Eliminando los laboratorios citados en cada estudio y rehaciendo los cálculos se obtienen los estimados mostrados en la zona inferior de la Tabla IV.

Cabe hacer aquí una mención al hecho de que S_b (sesgo) sea del orden e incluso menor que S_r (error aleatorio), lo cual no parece intuitivo. Lo que esto significa es, en primer lugar, que se ha tenido algún problema con los datos (p.j. en el método analítico ó en el proceso del ensayo si éste no es lo suficientemente robusto) y, en segundo lugar, que no hay evidencia de error sistemático apreciable. Extremo que también se puede comprobar mediante un test F de la forma:

$$F_{exp} = \frac{S_b^2}{S_r^2}$$

En todos los casos presentados en este capítulo, F calculada es mayor que F tabulada (2.5% de confianza, una cola) lo cual indica que no se han obtenido evidencias estadísticas de la existencia de errores sistemáticos (lo cual no es lo mismo que negar su existencia, simplemente, no se han revelado como significativos)

Año 1990, segundo semestre

Realizando cálculos análogos para las muestras del segundo semestre del año 1990, se obtienen los datos de la Tabla V.

Tabla IV: Cálculos para el primer semestre de 1990

LABORATORIO	W-X	[(W-X)-M] ²	W+X	[(W+X)-M] ²
1	-4	4.1839	106	14.2334
2	-7	0.9112	121	126.0516
3	-	-	-	-
4	-9	8.7293	109	0.5971
5	-7	0.9112	111	1.5062
6	-5	1.0929	105	22.7789
7	-8	3.8202	112	4.9607
8	-7	0.9112	109	0.5971
9	+2	64.7293	106	14.2333
10	-7.5	2.1157	110.5	0.5289
11	-8	3.3202	110	0.0517
12	-6	0.0021	108	3.1425
	Media (M)	Σ	Media (M)	Σ
	-6.045	91.2273	109.7727	188.6818

$S_x = \sqrt{(91.22726/2(11-1))} = 2.1357$; $S_d = \sqrt{(188.6818/2(11-1))} = 3.0715$;
 $S_y = \sqrt{((S_x^2 - S_d^2)/2)} = 1.5609$ (con 11 grados de libertad para cada estimado)

tras la eliminación de los laboratorios 2, 3 y 9 se obtiene (ver texto):

W-X	[(W-X)-M] ²	W+X	[(W+X)-M] ²
Media (M)	Σ	Media (M)	Σ
-6.850	20.0250	108.651	50.0250

$S_x = 1.0548$
 $S_d = 1.6671$ (con 9 grados de libertad para cada estimado)
 $S_y = 0.9129$

En este caso, los laboratorios a excluir del análisis son los 1, 9 y 12 para estimar el error aleatorio y los 2 y 12 para estimar el error global. Los cálculos así realizados conducen a los resultados de la zona inferior de la Tabla V.

Año 1991, primer semestre

Repitiendo los cálculos descritos para las muestras correspondientes al año 1991 y una vez eliminados los laboratorios que presentan problemas se obtiene para el primer semestre y con la ausencia de datos del Laboratorio 11 se obtuvo la Tabla VI.

Año 1991, segundo semestre

Cálculos similares conducen a la Tabla VII.

Tabla V: Cálculos para el segundo semestre de 1990

LABORATORIO	Y-Z	$[(Y-Z)-M]^2$	Y+Z	$[(Y+Z)-M]^2$
1	-5	15.9333	99	0.1664
2	-1.5	0.2417	108.5	82.6590
3	-0.6	0.1667	99.4	0.0001
4	-1	0.0001	99	0.1664
5	+1	4.0334	99	0.1664
6	+1	4.0334	99	0.1664
7	-2	0.9834	102	6.7169
8	0	1.0167	99	0.1664
9	+5	36.0999	99	0.1664
10	-1	0.0001	101	2.5335
11	-3	3.9667	95	19.4331
12	-5	15.9333	93	41.0663
Media (M)		Σ	Media (M)	Σ
-1.008		82.6507	99.4083	153.4092

$$S_e = 1.9383; S_d = 2.6407; S_b = 1.2681$$

con 11 grados de libertad para cada estimado)

tras la eliminación de los laboratorios 1, 9 y 12 (para error aleatorio) y los 2 y 12 (para error global) se tiene:

Y-Z	$[(Y-Z)-M]^2$	Y+Z	$[(Y+Z)-M]^2$
Media (M)	Σ	Media (M)	Σ
-0.789	14.0088	99.140	28.9642

$$S_e = 0.9357$$

$$S_d = 1.2685 \quad (\text{con 8 grados de libertad para el error aleatorio y 9 para el global})$$

$$S_b = 0.6056$$

Tabla VI: Resultados para el primer trimestre de 1991

(Muestras α y β)	
Error global:	$S_d = 1.5968$ (eliminar lab. #1, quedan 10 grados de libertad)
Error aleatorio:	$S_e = 1.2374$ (eliminar labs. #1 y 3, quedan 9 grados de libertad)
Error sistemático:	$S_b = 0.7137$

Tabla VII: Resultados para el segundo semestre de 1991

Muestras Δ y δ	
Error global:	$S_d = 1.5166$ (eliminar Lab. 9, quedan 11 grados de libertad)
Error aleatorio:	$S_r = 0.7719$ (eliminar Labs 5 y 7, quedan 10 grados de libertad)
Error sistemático:	$S_b = 0.9230$

En el segundo semestre de 1991 se observa que S_b es algo mayor a S_r , lo cual está más de acuerdo con lo que tradicionalmente se prevee. Este detalle se había apuntado al hablar de la pauta elipsoidal de la Figura 4.

La Figura 3 merece un comentario especial ya que la pauta de distribución de los puntos ha sorprendido bastante. Se atribuye a que en las muestras α y β , los laboratorios alcanzaron unos resultados realmente muy similares entre sí. A pesar de la dificultad de elegir una pauta de distribución, se ha optado por hablar de una distribución elíptica.

Las medias de ambos años conducen a los valores estimados de los errores (teniendo en cuenta los diferentes grados de libertad (TAYLOR, 1987; MILLER & MILLER, 1988) de la Tabla VIII.

Tabla VIII: Resumen de los errores calculados

	Año 1990		Año 1991
Error global:	$S_d = 1,4813$ °C	Error global:	$S_d = 1,5551$ °C
Error aleatorio:	$S_r = 1,0005$ °C	Error aleatorio:	$S_r = 1,0118$ °C
Error sistemático:	$S_b = 1,2640$ °C	Error sistemático:	$S_b = 1,3142$ °C

En conclusión, los estimados globales de los errores del ensayo son:

Error global: $S_d = 1.5$ °C
 Error aleatorio: $S_r = 1.0$ °C
 Error sistemático: $S_b = 1.3$ °C (*)

(*) Aunque los valores de S_b son mayores que los de S_r , los test estadísticos F (una cola, 2.5 %) muestran la no evidencia de error sistemático en este ensayo.

Estos valores estimados están de acuerdo con la normativa contractual estipulada por el Ministerio de Defensa Británico (DERD 2494, 1994) y detallada en el procedimiento de ensayo de (ASTM D2386, 1995), a saber:

- Repetibilidad (asociado al error aleatorio): 1.0 °C
- Reproducibilidad (asociado al error global) : 2.5 °C
- Sesgo: no determinado

Puede apreciarse que estos ensayos interlaboratorio muestran valores inferiores al error permisible por ASTM (reproducibilidad). Ahora bien, varios laboratorios (ya vistos al detallar los estudios) deben unificar el criterio de sus ensayistas en cuanto a la determinación del punto final del test para mejorar la repetibilidad o bien decidir la adquisición de un equipo automático.

Consecuentemente, los laboratorios petroquímicos implicados en estos ejercicios pueden calificarse, como "aptos". Máxime cuando los resultados del último trimestre de 1991 (ver resultados de la muestra β) y primeros de 1992 (datos no mostrados) revelan una gran coincidencia en los valores aportados por todos los laboratorios que permiten apreciar una importante disminución en el error aleatorio. A partir de aquí, podría comenzarse otro ejercicio para la certificación de un material.

5.- CONCLUSIONES

- 1.- Con el método de Youden se analizan de forma fácil, rápida e intuitiva, los resultados de ejercicios inter-laboratorio. Los resultados de los estudios inter-laboratorios así diseñados se establecen como alternativa válida al uso de materiales homologados no existentes. La misma metodología puede aplicarse en la realización de ensayos intra-laboratorio.
- 2.- Para el test estudiado, punto de cristalización de combustibles de aviación, tanto la exactitud como la precisión se revelan como adecuadas si bien se observan algunos matices en laboratorios específicos.
 - 2.1.- Convendría que los laboratorios que trabajan de forma manual optimicen su criterio de detección del punto final ya que las diferencias en las puntuaciones del ranking se atribuye a los diferentes ensayistas que realizan la prueba.
- 3.- Desde un punto de vista práctico (rapidez, disminución del trabajo, mejora de la precisión, etc.) parece aconsejable el uso del aparato automático. No obstante, el contraste de su funcionamiento debe hacerse mediante el procedimiento manual de forma periódica.

6.- BIBLIOGRAFIA

ANDRADE, J.M.; PRADA, D.; MÚNIATEGUI, S.; GOMEZ, B.; PAN, M., (1992), *Química Analítica*, 11 (3), 197-209

ASTM D2386, (1995), Freezing Point of Aviation Turbine Fuels. Annual book of ASTM Standards, Vol. 05.02., Philadelphia, PA, 19103

ASTM RR D-2-1007, (1995), Manual on determining Precision Data for ASTM methods on Petroleum and Lubricants. Annual Book of ASTM Standards. Vol 05.03. Philadelphia, PA, 19103.

CGA-RELE-LE, (1994), Criterios Generales de Acreditación, Competencia Técnica de Laboratorios de Ensayo, Red Española de Laboratorios de Ensayo.

DANZER, K.; WANK, U.; WIENKE, D., (1991), *Chem. Intell. Lab. Syst.*, 12, 69-79

DAWSON, B.S.W.; PARKER, G.F.; COWAN, F.J.; CROUCHER, M.C.; HONG, S.O., CUMMINS, N.H.O., (1990), *Anal. Chim. Acta.*, 236, 423-430

DE VOOGT, P.; HAGLUND, P.; REUTERGARDH, L.B.; DE WIT, C.; WAERN, F., (1994), *Anal. Chem.*, 305A-311A

DERD 2494, (1994), Ministry of Defence, Defence Standard (United Kingdom), NATO CODE: F-35, 91-91/Issue 1; 1 September 1994.

DYSZEL, S.M.; ERIKSON, C.M.; HOOD, L.V.S., (1993), *J. of Analytical Toxicology*, 17, May/June, 190-191

GRIEPINK, B.G., (1989), *Quim. Anal.* 8 (1), 1-21,

INTA, (Instituto Nacional de Técnicas Aeroespaciales), Informe sobre el programa de correlación en motores CFR de índice de octano y control de métodos de ensayo. I/234/302/90.020.

INTA, (Instituto Nacional de Técnicas Aeroespaciales), Informe sobre el programa de correlación en motores CFR de índice de octano y control de métodos de ensayo. I/234/232/90.072.

INTA, (Instituto Nacional de Técnicas Aeroespaciales), Informe sobre el programa de correlación en motores CFR de índice de octano y control de métodos de ensayo. I/234/466/90.103.

INTA, (Instituto Nacional de Técnicas Aeroespaciales), Informe sobre el programa de correlación en motores CFR de índice de octano y control de métodos de ensayo. I/234/466/90.132.

INTA, (Instituto Nacional de Técnicas Aeroespaciales), Informe sobre el programa de correlación en motores CFR de índice de octano y control de métodos de ensayo. I/234/466/91.023.

INTA, (Instituto Nacional de Técnicas Aeroespaciales), Informe sobre el programa de correlación en motores CFR de índice de octano y control de métodos de ensayo. I/234/466/91.080.

INTA, (Instituto Nacional de Técnicas Aeroespaciales), Informe sobre el programa de correlación en motores CFR de índice de octano y control de métodos de ensayo. I/234/466/91.125.

INTA, (Instituto Nacional de Técnicas Aeroespaciales), Informe sobre el programa de correlación en motores CFR de índice de octano y control de métodos de ensayo. I/234/466/91.176.

JURAN, J.M., (1988), Juran on Planning for Quality. Juran Institute, Inc. (USA)

KETTERER, M.E., (1992), J. of Analytical Atomic Spectrom., 7, 1125-1129

MENDITTO, A.; PATRIARCA, M.; MORISI, G., (1992), Microchemical Journal, 46, 137-146

MILLER, J.C.; MILLER, J.N., (1988), Statistics for analytical Chemistry (2nd. edition). Ellis Horwood

STEPHENS, R.D.; RAPPE, C.; HAYWARD, D.G.; NYGREN, M.; STARTIN, J.; ESBOLL, A.; CARLE, J.; YRJANHEIKKI, E.J., (1992), Anal. Chem., 64, 3109-3117

RAURET, G.; RUBIO, R.; PADRO, A.; GRIEPINK, B., (1995), Química Analítica, 14, 57-63

TAYLOR, J.K., (1987), Quality Assurance of Chemical Measurements. Lewis Publishers Inc.

THOMPSON, M.; MERTENS, B.; KESSLER, M., (1993), Analyst, 118, 235-240

YOUTEN, W.J.; STEINER, E.H., (1984), Statistical Manual of the Association of Official Analytical Chemists. Published by AOAC (Washington)

**VIII.- ANALISIS MULTIVARIANTE DE DATOS:
ROTACIONES DE PROCRUSTES**

- 1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA
- 2.- ROTACIONES DE PROCUSTES
- 3.- NECESIDADES DE DIAGNOSTICOS
ASOCIADOS A LAS ROTACIONES DE
PROCUSTES
- 4.- ROTACIONES DE PROCUSTES PARA
COMPARAR SUBESPACIOS DE LAS
VARIABLES
- 5.- APLICACIONES PREVIAS DE LAS
ROTACIONES DE PROCUSTES
- 6.- BIBLIOGRAFIA

1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La idea conceptual básica de todo SAC es proporcionar satisfacción al cliente mediante el producto suministrado. En la industria química, una vía para poder demostrar a priori que el producto final será óptimo es la realización de una batería de ensayos analíticos ejecutados, básicamente, en tres grandes etapas:

- 1.- Materias primas
- 2.- Producto intermedio
- 3.- Producto final

Las etapas 1 y 2 son necesarias desde el punto de vista del propio proceso industrial (control de carga de alimentación, de las unidades productivas, etc.) mientras que la etapa 3 es la que, típicamente, caracteriza las relaciones vendedor-comprador.

Para normalizar las relaciones de mercado, diversas organizaciones privadas (ASTM, IP, etc) y organismos gubernamentales (EPA, Ministerio de Obras Públicas, etc) definen las llamadas "Especificaciones de producto". Tales especificaciones implican la realización de un conjunto de ensayos analíticos para establecer / comprobar los parámetros de calidad del producto.

En el caso abordado principalmente en esta Memoria, el queroseno (combustible para aviación por turbina de reacción), las especificaciones más empleadas son las del Ministerio de Defensa británico (DERD 2494, 1994) (incluyendo los combustibles empleados por la OTAN) y ASTM (ASTM D1655, 1995). Ahora bien, en las especificaciones, algunos test no presentan una clara relación con la calidad final del producto y otros se realizan sin tener muy en cuenta que los productos han cambiado bastante (bien en sí mismos, bien en su uso final). Así, el queroseno ya no se usa para los sistemas de alumbrado público (ASTM D3699, 1955) pero alguna de las características sigue aún midiéndose.

La cuestión que debe plantearse es si todas las variables analizadas (entre 26 y 31) son realmente necesarias para definir la calidad del producto (DEANE y MACFIE, 1989; ANDRADE et al, 1993): Tema importante si se tiene en cuenta que los métodos instrumentales actuales permiten la caracterización multielemental de muestras.

El principal objetivo que se aborda aquí es el estudio quimiométrico de los parámetros de calidad del queroseno para identificar y seleccionar aquel subconjunto de variables "importantes" que mejor definan la calidad del combustible.

Una vez seleccionado el subconjunto de variables fundamentales, el segundo gran objetivo será buscar una metodología analítica que permita un control más sencillo

y rápido de la producción (GARRIGUES et al, 1995).

En este contexto, una variable "no importante" o "redundante" será aquella cuya información (variabilidad) ya esté contenida en la estructura de las demás variables. El problema quimométrico es, pues, cómo reducir variables sin perder la confianza en la conclusión final (adecuación o no del queroseno).

1.1.- AXIOMAS DE PARTIDA

Para alcanzar el primer objetivo hay que aceptar que los ensayos analíticos reflejan aspectos de la estructura físico-química del queroseno que pueden presentar alta correlación entre ellos. La correlación debe ser sistemática; es decir, que esa correlación debe existir independientemente del crudo o pool de crudos de partida (DEANE y MACFIE, 1989). Si no existe esa pauta o no hay correlaciones, es evidente que no podrá haber reducción de variables.

En cuanto al segundo objetivo, la vía que se ha adoptado en esta Memoria es el uso del tratamiento multivariante de datos con fines predictivos cuyo fundamento teórico se aborda en el siguiente capítulo.

1.2.- SOLUCIONES INTENTADAS

En parte, se sigue la línea de discusión de Deane (DEANE y MACFIE, 1989) ya que hasta la fecha, no se han encontrado más intentos en el campo de la selección de variables originales.

Un primer intento de solución cualitativa es clásico en los estudios multivariantes basados en el análisis de componentes principales (PCA). El criterio de selección consistiría en tomar como importantes aquellas variables con grandes pesos en los 2 ó 3 primeros componentes. En esta línea, se han logrado resultados interesantes a nivel de caracterización cualitativa de conjuntos de muestras (con la idea del análisis discriminante) (TOMAS y MOLINS, 1990), pero siempre está presente el problema de que no se están seleccionando realmente las variables de partida, ya que la elección se hace a partir de los componentes principales, los cuales son combinaciones lineales de todas las variables.

Por otra parte, es mucho más correcto considerar que las técnicas basadas en PCA son de reducción de dimensionalidad y no de selección de variables.

Un avance importante lo supone el uso combinado de PCA y las curvas de

potencia (FORINA et al, 1991; MASSART et al, 1988) mediante las cuales se puede asignar la probabilidad de pertenencia de una muestra desconocida a un grupo pre-existente. De nuevo, el inconveniente está en que se trabaja con variables artificiales (los componentes) y no se aborda el objetivo aquí perseguido.

Una técnica típica que sí permite elegir variables originales es el análisis discriminante. En él, ciertamente, el objetivo es separar clases de objetos usando el menor número de variables originales. Ahora bien, el procedimiento no es aplicable aquí ya que los querosenos forman un grupo muy homogéneo del cual los "no válidos" son aquellos donde, al menos, un parámetro está fuera de especificaciones. A la vista de la Figura 1, se aprecia la poca utilidad del análisis discriminante en este problema.

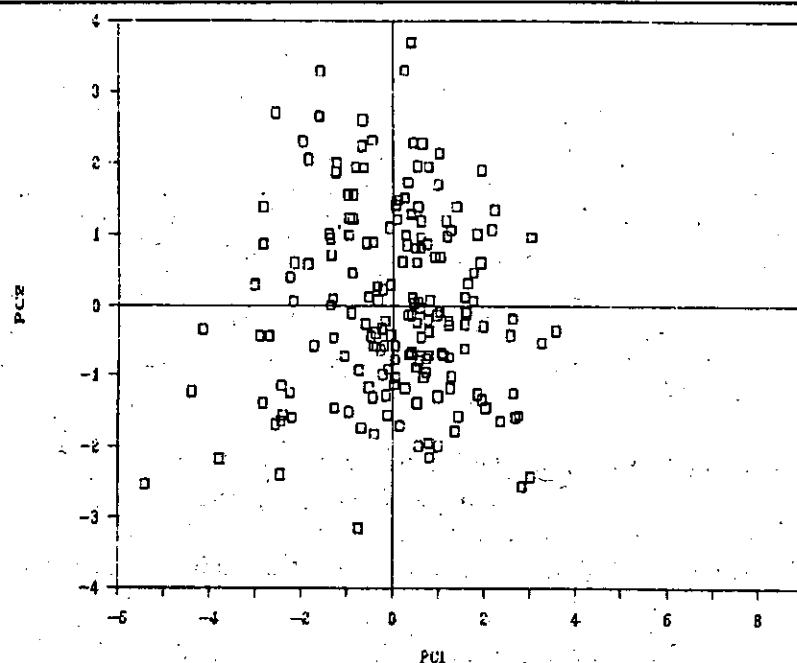


Figura 1: El análisis discriminante no es útil en el control de calidad ya que la producción es muy homogénea

Las técnicas bayesianas también se han aplicado satisfactoriamente a la discriminación y caracterización de muestras de vinos (SARABIA y ORTIZ, 1992) pero sufren los mismos problemas que las vías anteriores.

Como se aprecia, la mayor parte de los estudios realizados para la selección de variables se han centrado en aquellas situaciones donde ya existía una estructura *a priori* (grupos de muestras) y el objetivo era discriminar, clasificar o explicar diferencias entre grupos (KRZANOWSKI, 1990).

Más recientemente, Sutter (SUTTER et al, 1992) ha propuesto un criterio para seleccionar el número óptimo de componentes principales con propósitos predictivos pero, de nuevo, este no es el objetivo aquí propuesto.

Smith (SMITH et al, 1991; CAUDILL et al, 1992) desarrollaron una metodología denominada "control de calidad multivariante compuesto". De forma muy resumida, se trata de buscar una sistemática para analizar simultáneamente múltiples cartas de control univariantes y detectar tendencias, error aleatorio y cambios en las correlaciones entre las variables. La idea es francamente interesante pero no sigue la línea de simplificar el número de variables a vigilar.

Un primer apunte a la solución de lo que se busca, está en los trabajos de Jolliffe (JOLLIFFE, 1972; JOLLIFFE, 1973) y McCabe (McCABE, 1984) ya que su planteamiento resulta muy interesante:

Se busca la descripción del conjunto de datos mediante un subconjunto de variables para las cuales se "recapture" la información original. El criterio de optimización es la recuperación de la matriz de correlación (o de la de varianza-covarianza) y sus eigenvalores y eigenvectores. De todas formas, los resultados finales no son óptimos y pueden conducir a soluciones no acertadas (KRZANOWSKI, 1987a).

Esta idea, no obstante, ofrece pautas que deberán exigirse en control de calidad o estudios en los cuales la reducción de variables pueda ser un estudio previo para usos posteriores o toma de decisiones:

- ▶ Hay que retener la estructura de las muestras
- ▶ Una muestra anómala en el espacio de las variables originales debe serlo también en el de las variables seleccionadas
- ▶ Si hay grupos de muestras, éstos deben discriminarse igual o mejor

2.- ROTACIONES DE PROCUSTES

2.1.- CONCEPTO

Si se estudia la etimología de la palabra "Procustes", además de la curiosidad cultural, en este caso, se pueden encontrar las ideas básicas que definirán la técnica matemática.

En la mitología griega, Procustes (o Procusto) (Προχρούστης) era el apodo de un gigante y anciano ladrón llamado Polipemon (Πονήμων) o Damastes (Δαμάστης) que vivía en las riberas del río Cefisos (Κηφισός) en Atica. Polipemon tenía como costumbre torturar a sus víctimas acostándolas en una cama de hierro y cortarles o estirarles las piernas hasta que encajasen exactamente en su cama. De hecho, el apelativo Procustes

está formado por dos palabras griegas. Un prefijo-conjunción, $\pi\rho\delta$ (que significa antes, en frente) y un verbo, $\chi\rho\acute{o}\upsilon\sigma\tau\eta\varsigma$ (que significa pegar, golpear, empujar, dejar fuera de combate). Consecuentemente, Procustes es "aquel que golpea y estira" o "el que golpea para elongar".

Rafces etimológicas similares se encuentran en el eslavo antiguo (kruchu=separar a puñetazos, golpear); en el lituano (kruszu=magullar, aporrear) y en el letón (krauset=dar patadas)¹

A semejanza de Procustes, la técnica matemática, en esencia, lo que hace es comparar dos (en general n) espacios k -dimensionales de forma que se busque su máxima similitud mediante giros, traslaciones, elongaciones, etc. De alguna forma, pues, lo que se pretende es adaptar un espacio dimensional a otro (u otros). Por cuestiones prácticas, uno de los espacios se mantiene fijo y es el otro el que se ajusta (se "tortura").

En consecuencia, en el momento en el que un subespacio definido por **variables originales** se diferencie poco o nada del espacio definido por el conjunto total, se habrá logrado el objetivo de reducir variables sin perder información (o perdiendo la mínima posible).

Con esta idea general en mente, la forma de trabajar es evidente y consistirá en probar sistemáticamente todos los posibles conjuntos de variables y comparar su resultado con los datos originales. De hecho, tan sólo habrá que definir una función objetivo a minimizar y tomar como selección más adecuada la que conduzca a dicho mínimo. Ahora bien, existen dos grandes problemas:

- 1.- El volumen de cálculo es enorme
- 2.- En qué orden introducir las variables en el modelo

A semejanza de lo que ocurre en regresión lineal múltiple, podría pensarse en procedimientos de inclusión "hacia adelante" (forward), "hacia atrás" (backward) o "paso a paso" (step by step). Sin embargo, la experiencia conduce a resultados divergentes por los tres métodos, por lo que la vía no parece aconsejable.

2.2.- DESARROLLO MATEMATICO

La técnica de Procustes es bastante conocida en el mundo matemático pero no ha sido hasta muy recientemente cuando se logró su desarrollo (especialmente, la

¹ Se agradece la información etimológica suministrada por el Dr. Constantin Carabatos-Nédelec, Univeridad de Metz, Francia

generalización de los teoremas) y aplicación práctica.

Tres de los grandes investigadores en este área son Gower (GOWER, 1975), quien generalizó la teoría, Krzanowski (KRZANOWSKI, 1979; KRZANOWSKI, 1987a; KRZANOWSKI, 1987b) y Arnold (ARNOLD y WILLIAMS, 1986; ARNOLD, 1992; ARNOLD y COLLINS, 1993). Arnold hace una revisión que, probablemente, sea muy completa hasta 1986 (ARNOLD y WILLIAMS, 1986) y donde explica el uso de la técnica de Procustes generalizada.

Krzanowski se basó en los desarrollos de las rotaciones de matrices y rotaciones de Procustes (ECKART y YOUNG, 1936; SCHÖNEMANN y CARROLL, 1970; GOWER, 1975) y en la descomposición de valores singulares de Bunch (BUNCH et al, 1978; BUNCH y NIELSEN, 1978;).

Conceptualmente, hay dos grandes vías de aplicación de la técnica de Procustes (KRZANOWSKI, 1990):

- 1.- Dados n -puntos sobre los cuales se han medido dos conjuntos de características diferentes, se desea analizar si las pautas de distribución en los conjuntos de variables son similares. A pesar de que este no es un problema típico de la química analítica, su análisis matemático es, precisamente, la base para establecer la técnica de Rotaciones de Procustes (o Procusteanas).
- 2.- Mucho más frecuente en la química analítica (y en el control de calidad) es disponer de un grupo de p -variables a medir en distintos conjuntos de muestras y desear saber el grado de coincidencia de un conjunto de subespacios en relación a esos ejes. Dicho de otra forma, si las fuentes de variabilidad son iguales o similares a lo largo de los conjuntos de muestras. Típicamente, este puede ser un método de validación de los estudios anteriores y que también hace uso de las Rotaciones de Procustes.

Pártase de la idea central de que se desea eliminar las variables redundantes sin perder información esencial. En el epígrafe anterior ya se estableció que esto debe hacerse mediante la minimización de una función objetivo. Las aproximaciones de MacCabe y Jolliffe no eran satisfactorias, básicamente porque sólo consideraban la reproducción de la matriz de varianza-covarianza (KRZANOWSKI, 1987a).

Para saber si se pierde o no información al eliminar una variable, la vía más lógica parece comparar el espacio de objetos antes y después y establecer una medida de discrepancia. A menor discrepancia observada, más probable es que la variable sea redundante. Dado que en ambos espacios dimensionales, el número de objetos es el mismo, puede derivarse el criterio de las Rotaciones de Procustes (GOWER, 1971; SIBSON, 1978; KRZANOWSKI, 1987a, KRZANOWSKI, 1987b).

Surge un problema que debe solucionarse ya en este momento. ¿Qué espacios dimensionales van a compararse? Aunque podría pensarse en el de las variables originales directamente, hay, al menos, dos motivos que lo desaconsejan:

- 1.- El "ruido" de los datos, que puede enmascarar la información relevante
- 2.- Al eliminar una variable, ya puede haber diferencias importantes si la comparación es directa

Por este motivo, se compararán los subespacios dimensionales obtenidos mediante PCA. La comparación (igualamiento) deberá estudiarse en cuatro operaciones:

1. **Traslación:** desplazamiento fijo de todos los puntos en una dirección común
2. **Rotación rígida:** desplazamiento de los puntos en un ángulo constante
3. **Dilatación:** (contracción), del espacio por un movimiento constante de todos los puntos
4. **Reflexión:** la reflexión puede considerarse formada por una combinación de rotaciones y se puede tomar como englobada en el punto 2.

A partir de todo ello, un estadístico sencillo que mida el grado de coincidencia de dos configuraciones es la suma de las diferencias al cuadrado entre (las coordenadas de) los puntos al realizar secuencialmente las cuatro operaciones anteriores. A este estadístico se le llama **Rotación de Procrustes (M^2)**.

Sea $X_{(n \times p)}$ la matrix de datos originales (n objetos y p variables medidas). Supóngase que la dimensionalidad esencial de los datos (número óptimo de componentes principales) es A . Sea $Y_{(n \times A)}$ la matriz de scores de las muestras en los A componentes principales y que representan la mejor aproximación A dimensional a la configuración inicial de X . Sea $\tilde{X}_{(n \times q)}$ la matriz de datos que retiene solamente q -variables seleccionadas y sea $Z_{(n \times A)}$ la matriz de los scores de las muestras en los datos reducidos (el número de CP ha de ser el mismo en ambos espacios). Esta última es la mejor aproximación A dimensional a la configuración q -dimensional. Para medir las discrepancias entre las configuraciones Y y Z se realiza un análisis procusteano; es decir, se calculan las diferencias al cuadrado entre los puntos correspondientes de las configuraciones después de su comparación por traslación, rotación y dilatación [ec. 1]:

[ec.1]
$$M^2 = \sum_{i=1}^n \left[\sum_{j=1}^A (y_{ij} - z_{ij})^2 \right]$$

El esquema de trabajo se muestra en la **Figura 2**.

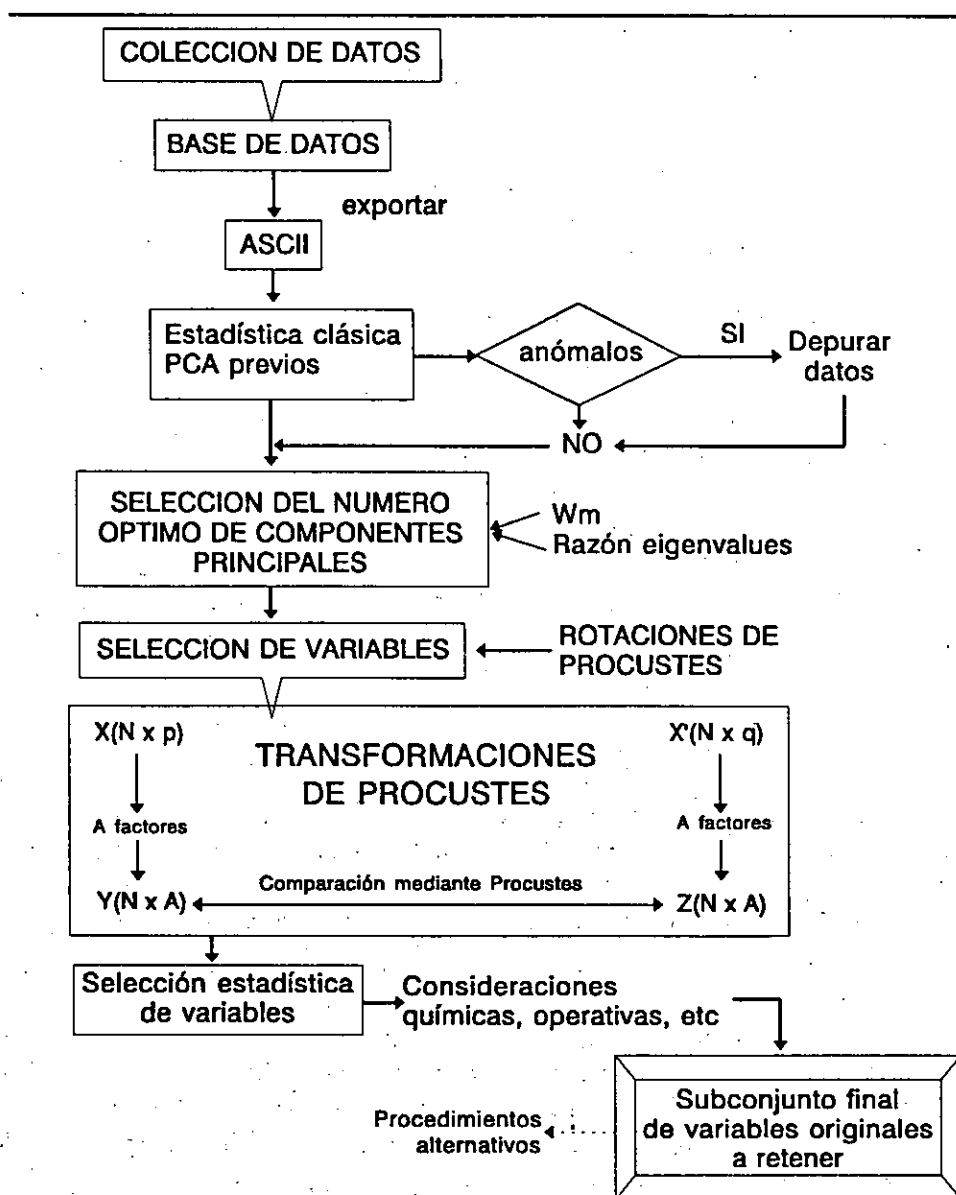


Figura 2: Esquema de trabajo para seleccionar variables

2.2.1.- Igualamiento por traslación

La existencia de un desplazamiento constante de todos los puntos no es un motivo de diferenciación de pautas entre objetos. La comparación se hace entre los centroides de

ambas configuraciones. Los centroides G_y y G_z tendrá coordenadas $(\bar{y}_1, \dots, \bar{y}_A)$ y $(\bar{z}_1, \dots, \bar{z}_A)$ donde la barra superior indica valores medios. Sumando y restando los centroides a la ec.1, se obtiene (KRZANOWSKI, 1990):

[ec.2]

$$M^2 = \sum_{i=1}^n \left[\sum_{j=1}^A [(y_{ij} - \bar{y}_j) - (z_{ij} - \bar{z}_j) + (\bar{y}_j - \bar{z}_j)]^2 \right]$$

Tomando los dos primeros términos entre paréntesis como una unidad, se tiene un binomio $(a+b)^2$ que se desarrolla. Además por propiedad de valor medio,

$$\sum_{i=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_j) = \sum_{i=1}^n (z_{ij} - \bar{z}_j) = 0, \text{ con lo que:}$$

[ec.3]

$$M^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^A [(y_{ij} - \bar{y}_j) - (z_{ij} - \bar{z}_j)]^2 + n \sum_{j=1}^A (\bar{y}_j - \bar{z}_j)^2$$

pero el primer sumando está formado por elementos de las matrices Y y Z después de centrar en la media y , por tanto, lograr la coincidencia de centroides. El segundo sumando sería la distancia entre los centroides, la cual evidentemente es cero si los datos de Y y Z se centran en la media ya de partida. Así, este término se ha simplificado.

2.2.2.- Igualamiento por rotación

Cualquier rotación de Z sobre Y (se acepta que Y representa la distribución verdadera y se mantiene fija) se puede expresar mediante una matriz ortogonal Q . Las coordenadas posteriores a la rotación son las filas de ZQ (KRZANOWSKI, 1987a).

La ec.1 puede escribirse como (el apóstrofe indica transpuesta; Tr indica traza de la matriz):

[ec.4]

$$M^2 = Tr[(Y-Z)(Y-Z)']$$

[ec.5]

$$M^2 = Tr(YY' + ZZ' - 2YZ')$$

Después de la rotación, Z se convierte en ZQ y se obtiene:

$$[ec.6] \quad M^2 = \text{Tr}(YY' + ZQQ'Z' - 2YQ'Z')$$

Como Q es una matriz ortogonal, $QQ' = I$ (matriz identidad). Así:

$$[ec.7] \quad M^2 = \text{Tr}(YY' + ZZ' - 2YQ'Z')$$

Para lograr un sumatorio de residuales (M^2) pequeño, debe elegirse una matriz de rotación (Q) que aproxime al máximo los dos subespacios. Una vía para lograrlo es mediante la descomposición en valores singulares de la matriz $Y'Z$. Así, $Q = VU'$, donde UEV' es la descomposición de $Y'Z$ y donde $U'U = I_A$, $V'V = VV' = I_A$ y $\Sigma = \text{diag}(\sigma_1, \dots, \sigma_A)$. Como se cumple que $\text{Tr}(AB) = \text{Tr}(BA)$, la $\text{Tr}(YQ'Z') = \text{Tr}(Q'Z'Y)$ y teniendo en cuenta la definición de Q y la descomposición en valores singulares:

$$[ec.8] \quad \begin{aligned} \text{Tr}(Q'Z'Y) &= \text{Tr}(UV'VEU') = \\ &= \text{Tr}(V'VEU'U) = \\ &= \text{Tr}(\Sigma) \end{aligned}$$

Con lo cual (KRZANOWSKI, 1987a; DEANE y MACFIE, 1989; ANDRADE et al, 1993):

$$[ec.9] \quad M^2 = \text{Tr}(YY' + ZZ' - 2\Sigma)$$

A la vista de 2.2.1 y 2.2.2 la ecuación 9 es la que define el Criterio de Rotaciones de Procrustes. El proceso de trabajo es secuencial y se estructura en bucles:

- 1.- Elegir el tamaño del subespacio (número de componentes principales, A)
- 2.- Obtener una matriz Z para cada variable eliminada sucesivamente e identificar la que conduce a una suma de cuadrados de Procrustes (M^2) mínima
- 3.- Eliminar la variable recién identificada
- 4.- Continuar el ciclo hasta que sólo queden A variables

3.- *NECESIDADES DE DIAGNOSTICOS ASOCIADAS A LAS ROTACIONES DE PROCUSTES*

3.1.- *SELECCION DEL NUMERO OPTIMO DE COMPONENTES PRINCIPALES*

La selección del número más adecuado de componentes principales para describir un sistema es un tema abierto en la quimiometría. Hay que aceptar que no hay un único criterio válido y que lo más adecuado y que conduce a mejores resultados es el uso conjunto de varios criterios en cada problema para alcanzar una conclusión final.

Sarabia (SARABIA y ORTIZ, 1994) y Brereton (BRERETON, 1992) recopilan algunos criterios tales como el del valor propio, bastón roto, criterio de Malinowski, el test F, relación de eigenvalues, criterio de Krzanowski, etc.

Es un tema muy similar a la elección del número adecuado de variables latentes con fines predictivos que se abordará en el capítulo siguiente.

Wold (WOLD et al, 1987) ya establece una primera discusión que luego es seguida, entre otros, por Malinowski (MALINOWSKI, 1987), el cual estudia la distribución de errores en los eigenvalues y su influencia en la determinación del número adecuado de factores en datos espectroscópicos. Sutter (SUTTER et al, 1992), discute este problema en el entorno de la regresión por componentes principales. Scarponi (SCARPONI et al, 1990) realiza un estudio aplicado al análisis de vinos. Fay (FAY et al, 1991), analiza el poder discriminante de los componentes principales cuando los datos (espectrales) tienen una fuerte carga de ruido. Por su parte, Osten (OSTEN, 1988) también hace estudios basados en diversas técnicas de selección.

De la bibliografía y experiencia aplicada, se deduce que el criterio de Malinowski conduce a resultados francamente buenos (y es sencillo) (CARLOSENA et al, 1995); lo mismo cabe decir para el criterio de la razón de eigenvalues.

La tendencia general es aceptar como más fiable y "robusta" la selección del número de componentes mediante técnicas de validación cruzada o cross-validation. Precisamente, Eastment y Krzanowski (EASTMENT y KRZANOWSKI, 1982; KRZANOWSKI, 1987a) proponen un estadístico que se basa en la técnica de cross-validation empleada por Wold y que conduce a resultados muy interesantes. Tal estadístico se ha revelado muy útil en diversas aplicaciones realizadas (KRZANOWSKI, 1987b; DEANE y MACFIE, 1989; SCARPONI et al, 1990; ANDRADE et al, 1993; ANDRADE et al, 1994; CARLOSENA et al, 1995).

3.2.- CRITERIO W DE KRZANOWSKI

El uso de este criterio en el presente trabajo se debe a tres razones fundamentales:

- 1.- Está basado en la técnica de cross-validation
- 2.- Krzanowski consigue mejorar el criterio de Wold ya que hace real la expresión "dejar cada dato fuera"
- 3.- Además de ser el criterio empleado (y recomendado) por Krzanowski, se ha comprobado que conduce a resultados satisfactorios a pesar de que tiene un leve problema de presentación de resultados (OSTEN, 1987; DEANE y MACFIE, 1989; SCARPONI et al, 1990; ANDRADE et al, 1993).

El desarrollo completo del test se presenta en (EASTMENT Y KRZANOWSKI, 1982) y aquí se resume.

Si se emplea la descomposición de valores singulares para calcular los componentes principales, el problema es elegir el mínimo número de ellos (sea, A) que permite representar el espacio original con el menor error posible.

[ec.10]

$$x_{ij} = \sum_{i=1}^A (u_i s_i v_{ij}) + e_{ij}$$

Asociado a cada valor de A, habrá un predictor

[ec.11]

$$\hat{x}_{ij}(A) = \sum_{i=1}^A (u_i s_i v_{ij})$$

El criterio de cross-validation implica ir eliminando grupos de datos de la matriz original y predecirlos una vez recalculado el modelo. La función objetivo es una relación entre los valores reales y los predichos. El valor de A óptimo será aquel para el cual esa función objetivo sea mínima a lo largo de los subgrupos predichos. De acuerdo con Wold, la discrepancia entre los valores reales y predichos se denomina "Predicted Residual Error Sum of Squares" (Sumatorio de los Errores Residuales en la Predicción) (PRESS) y se expresa como

[ec.12]

$$PRESS(A) = \frac{1}{np} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p (\hat{x}_{ij}(A) - x_{ij})^2$$

El problema principal es que un mismo punto no se debe emplear a la vez para modelizar y predecir. La solución de Eastment y Krzanowski (EASTMENT y KRZANOWSKI, 1982) es que para predecir el dato x_{ij} , no se deben usar ni la columna j ni la fila i. Es decir, en realidad se eliminan variables y elementos, lo que permite una verdadera cross-validation "uno a uno". Sea $X_{(-j)}$ el resultado de eliminar la columna j de X y $X_{(-i)}$ el de eliminar la fila i. La descomposición de valores singulares conduce a:

[ec.13]

$$\begin{aligned} X_{(-j)} &= \tilde{U} \tilde{D} \tilde{V}' \\ X_{(-i)} &= U D V' \\ \tilde{U} &= (\tilde{u}_s); \tilde{V} = (\tilde{v}_s); \tilde{D} = \text{diag}(\tilde{d}_1, \dots, \tilde{d}_{p-1}) \\ U &= (\bar{u}_s); V = (\bar{v}_s); D = \text{diag}(\bar{d}_1, \dots, \bar{d}_p) \end{aligned}$$

Con lo cual, el predictor de x_{ij} que se busca es:

[ec.14]

$$\hat{x}_{ij}(A) = \sum_{i=1}^A (a_{ij}\sqrt{d_i})(v_{ij}\sqrt{d_i})$$

ya que el factor de la izquierda proviene de la descomposición sin considerar la columna j y el factor de la derecha de no considerar la fila i . Esta operación hay que hacerla para cada valor de la matriz de datos y a lo largo de todos los A valores. Así, para cada valor de A se tiene el estadístico:

[ec.15]

$$W_A = \frac{\frac{PRESS_{(A-1)} - PRESS_{(A)}}{D_A}}{\frac{PRESS(A)}{D_R}}$$

Donde D_A son los grados de libertad para ajustar el A componente ($D_A = n + p - 2A$) y D_R son los grados de libertad restantes ($D_R = (n-1)p - D_A$). Así, W_A representa el incremento en la información predictiva aportada por el A componente dividida por la información promedio en el resto de los componentes. En la práctica, un factor "importante" será aquel con un $W_A \geq 0.9$

3.3.- OBJETOS ANOMALOS

Como toda técnica multivariante basada en los componentes principales, la existencia de datos anómalos distorsiona totalmente los modelos. Aprovechando los estudios que se acaban de desarrollar, es fácil estudiar la influencia de cada objeto en el modelo.

Dado que \bar{V} contiene los coeficientes de los componentes principales cuando se ha eliminado la fila i , una comparación entre las primeras A columnas de \bar{V} y V indicará la influencia del objeto i . Krzanowski ha demostrado (KRZANOWSKI, 1979) que el ángulo que forman ambos subespacios se puede calcular como:

[ec.16]

$$\theta = \cos^{-1}(d)$$

donde d es el eigenvalue más pequeño de la descomposición de $V'_{(A)} \bar{V}_{(A)}$. A mayor

ángulo, mayor influencia del objeto. Los estudios de Monte Carlo realizados hasta el momento no permiten establecer criterios cuantitativos (KRZANOWSKI, 1987b), por ello, lo que se hace es representar gráficamente los ángulos obtenidos para las muestras y observar la pauta de distribución, de acuerdo con ello se pueden tomar decisiones.

3.4.- INFLUENCIA DE CADA VARIABLE

Análogamente al epígrafe anterior, \tilde{U} y \tilde{D} contienen la información en ausencia de la variable j ; ($\tilde{Z} = \tilde{U} \tilde{D}$, son los scores) y su influencia se analiza comparando dos configuraciones dimensionales de los mismos puntos. Esto es, de nuevo, una aplicación de las Rotaciones de Procrustes en donde se comparan las primeras A columnas de \tilde{Z} con Z para cada valor de A .

Deane (DEANE y MACFIE, 1989) ha sugerido una comparación entre la estructura perdida (M^2) para cada variable (conjunto de variables) y la información total del sistema ($\text{Tr}(YY')$). La gráfica obtenida es muy interesante ya que permite ver si, a pesar de que se haya identificado una variable como la que produce una menor pérdida, dicha variable es crítica y conviene no eliminarla (según el conocimiento que se tenga del sistema). A este punto se volverá más adelante en el Capítulo XI. La información perdida se define mediante la ec.17

[ec.17]

$$\% \text{Infor. perdida} = \left[\frac{\text{Tr}(YY' + ZZ' - 2\Sigma) * 100}{\text{Tr}(YY')} \right]$$

donde $\text{Tr}(YY')$ es la información total que existe originalmente en los datos

4.- ROTACIONES DE PROCUSTES PARA COMPARAR SUBESPACIOS DE LAS VARIABLES

Esta es la segunda vía de aplicación de esta técnica. Resulta de gran utilidad cuando se pretende averiguar si dos (en general n) conjuntos de objetos presentan pautas similares de distribución. El punto de partida es que sobre ellas se han analizado las mismas p variables.

En la aplicación anterior se había trabajado con los scores, ahora bien, en esta aplicación parece más interesante trabajar con los coeficientes de los componentes principales (loadings).

Sean A y B dos muestras multivariantes de n_1 y n_2 objetos respectivamente. Supóngase que un estudio de componentes principales ha indicado que k es el número adecuado de componentes (restricción que no es esencial, pero sí conveniente por su comodidad para la explicación). Sean x_1, \dots, x_p las variables originales medidas en los objetos, l_{ij} y m_{ij} son los coeficientes de los loadings. La estrategia de trabajo es muy similar a la antes descrita, si bien, más sencilla ya que ahora se trata de comparar líneas, superficies o hiperespacios. Esto se hace empleando como medida de similitud los ángulos que forman entre ellas. La visión clásica en dos dimensiones es que dos líneas (ejes, componentes principales) se parecen tanto más cuanto menor es su ángulo. La misma idea conceptual aplica en p -dimensiones.

Sean L y M las matrices ($k \times p$) que contienen los loadings respectivos. Defínase $N = LM'ML'$ ($=TT'$, donde $T = LM'$). Krzanowski ha demostrado los dos resultados siguientes (KRZANOWSKI, 1979):

Teorema 1:

El mínimo ángulo entre un vector arbitrario en el espacio de los k primeros componentes principales de A y el vector paralelo más próximo a éste en el espacio de los primeros k componentes principales de B viene dado por $\cos^{-1}\sqrt{\lambda_1}$, donde λ_1 es el eigenvalue mayor de N .

Teorema 2:

Sea λ_i el i -eigenvalue de N , a_i su eigenvector asociado y $b_i = L'a_i$ ($i = 1, \dots, k$). Entonces, b_1, \dots, b_k forman un conjunto de vectores ortogonales embebidos en el subespacio A y $M'Mb_1, \dots, M'Mb_k$ el correspondiente conjunto de vectores en el subespacio B en el cual se reparten las diferencias entre los subespacios. El ángulo entre la pareja $b_i, M'Mb_i$ viene dado por $\cos^{-1}\sqrt{\lambda_i}$, ($i = 1, \dots, k$).

Por tanto, la cuantificación de hasta cuánto difieren dos espacios k -dimensionales viene dado por los ángulos $\cos^{-1}\sqrt{\lambda_1}, \dots, \cos^{-1}\sqrt{\lambda_k}$.

Para interpretar la naturaleza química de las similitudes o diferencias entre A y B , se considera la pareja de eigenvectores b_i y $M'Mb_i$ asociados al eigenvalor λ_i . Estos vectores están evidentemente definidos a partir de los p -ejes originales y, por tanto, tienen interpretación.

Para ello, se define un nuevo vector en el espacio original de p -dimensiones que

está próximo tanto a b_i como a $M'Mb_i$ (de hecho es su bisector) y que se llama "*vector consenso*", ec.18.

[ec. 18]

$$c_i = [2(1 + \sqrt{\lambda_i})]^{-1/2} * (I + \frac{1}{\sqrt{\lambda_i}} M' M) b_i$$

donde I es la matriz identidad ($p \times p$).

El conjunto c_1, \dots, c_k forman el conjunto k -dimensional que es el promedio o consenso de A y B y su interpretación es inmediata en términos de las p -variables originales.

5.- APLICACIONES DE LAS ROTACIONES DE PROCUSTES

La gran utilidad de esta técnica es que permite la selección de tan sólo unas cuantas variables reales que deben ser medidas. Las grandes ventajas que ello supone en ahorro de

- ▶ tiempo de análisis/muestra
- ▶ tiempo de trabajo de analista
- ▶ rapidez en la emisión de resultados
- ▶ reducción en los costos generales de análisis
- ▶ simplificación de los estudios
- ▶ mayor control en aquellas variables encontradas como "fundamentales"
- ▶ menor vigilancia de las variables "redundantes", etc.

hace que esta técnica presente gran interés tanto en compradores de los productos químicos, como vigilantes de la calidad (organismos terceros) como en los propios fabricantes.

La mayor parte de las aplicaciones previas estaban en el campo del análisis sensorial y alimentario y su relación de características físicas con los paneles de sensores o en la inter-relación de catadores/degustadores entre sí. Arnold (ARNOLD y WILLIAMS, 1986) hacen una recopilación del uso de las técnicas al análisis sensorial y/o de cata (ARNOLD y COLLINS, 1993).

Krzanowski (KRZANOWSKI, 1987a, KRZANOWSKI, 1987b) selecciona el mínimo número de variables que permite diferenciar entre distintas clases de pulgones alados.

Scarponi (SCARPONI et al, 1990) realiza una aplicación centrada esencialmente en la selección de un subconjunto de variables que le permita diferenciar entre distintos tipos de vinos italianos.

Deane (DEANE y MACFIE, 1989) realizan una selección de variables de queroseno con fines de control de calidad aunque el principal inconveniente es que no emplean todos los test de las especificaciones.

También en queroseno, aunque empleando los 26 parámetros de calidad medidos rutinariamente en las especificaciones de la OTAN, Andrade (ANDRADE et al, 1993) presentan un trabajo en el que realizan un estudio inicial de selección de variables y que deja abierto el problema de la validación y uso final de este tipo de estudios. El trabajo constituye una parte del recogido en el Capítulo XI.

En el campo medioambiental, Andrade (ANDRADE et al, 1994) ha presentado un análisis previo en el cual se seleccionaban parámetros de aguas de pozos y acuíferos de la Comunidad Valenciana y se estudiaba si la importancia de las variables seleccionadas se mantenía a lo largo de diversos muestreos. Carlosena (CARLOSENA et al, 1995) realiza un estudio en el cual se trata de determinar las variables que definen las pautas de distribución de suelos de la provincia de A Coruña sometidos a tráfico intenso. También se realiza un seguimiento a lo largo de un año que revela que dos variables son las fundamentales para definir y diferenciar hasta cuatro subgrupos de suelos.

Kubista ha aplicado el concepto de rotaciones de Procrustes a la espectroscopía y a resolver mezclas monómero-dímero o monómero-dímero-trímero empleando relaciones físicoquímicas y espectroscopía de fluorescencia. El gran avance en este campo es que no precisa de una calibración directa (KUBISTA, 1990; KUBISTA et al, 1992; KUBISTA et al, 1993; NYGREN et al, 1995).

Muy recientemente, Vigneau (VIGNEAU et al, 1995) emplea la idea de Rotaciones de Procrustes para comparar-correlacionar-reconstruir espectros en el infrarrojo medio mediante datos de infrarrojo cercano. La idea es francamente interesante y muy prometedora y tiene grandes posibilidades en cuanto a su aplicación.

6.- BIBLIOGRAFIA

ANDRADE, J.M.; PRADA, D.; MUNIATEGUI, S.; GOMEZ, B.; PAN, M., (1993), *J. Chemometrics*, 7, 427-438

ANDRADE, J.M.; PRADA, D.; MUNIATEGUI, S.; ALONSO, E.; LOPEZ, P.; DE LA FUENTE, P.; QUIJANO, M.A., (1994), *Analytica Chimica Acta*, 292, 253-261

ARNOLD, G.M.; WILLIAMS, A.A., (1986), The use of Generalised Procrustes Techniques in Sensory Analysis, en, *Statistical Procedures in Food Research*. Ed. J.R. Piggott, Elsevier.

ARNOLD, G.M., (1992), Scaling Factors in Generalised Procrustes Analysis, en , *Computational Statistics (Volume 1)*, Dodge, Y. y Whittaker, J., editores, Springer-Verlag, Proceedings of the 10th Symposium on Computational Statistics, Neuchâtel, Switzerland, August, 1992.

ARNOLD, G.M.; COLLINS, A.J., (1993), *Appl. Statist.*, 42, 381-400

ASTM D 1655, (1995), Standard Specification for Aviation Turbine Fuels, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.01, ASTM Headquarters, Philadelphia, PA19103, USA

ASTM D 3699, (1995), Standard Specification for Aviation Turbine Fuels, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.03, ASTM Headquarters, Philadelphia, PA19103, USA

BUNCH, J.R.; NIELSEN, C.P., (1978), *Numer. Math.*, 31, 111-129

BUNCH, J.R.; NIELSEN, C.P.; SORENSEN, D.C., (1978), *Numer. Math.*, 31, 31-48

BRERETON, R.G., (1992), *Multivariate Pattern Recognition in Chemometrics*. Edit. Elsevier

CARLOSENA, A.; ANDRADE, J.M.; KUBISTA, M.; PRADA, D., (1995), *Anal. Chem.*,

DEANE, J.M.; MACFIE, J.H., (1989), *J. Chemometrics*, 3, 477-491

DERD 2494, (1994), Ministry of Defence (NATO code, F-35), United Kingdom.

EASTMENT, H.T.; KRZANOWSKI, W.J., (1982), *Technometrics*, 24 (1), 73-77

ECKART, C.; YOUNG, G., (1936), *Psychometrika*, 1 (3), 211-218

- FAY, M.J.; PROCTOR, A.; HOFFMANN, D.P.; HERCULES, D.M., (1991), *Anal. Chem.*, 63, 1058-1063
- FORINA, M.; ARMANINO, C.; LEARDI, P.; DRAVA, G., (1991), *J. Chemometrics*, 5, 433-453
- GARRIGUES, S.; ANDRADE, J.M.; DE LA GUARDIA, M.; PRADA, D., (1995), *Analytica Chimica Acta*, aceptado para publicación definitiva.
- GOWER, J.C., (1975), *Psychometrika*, 40 (1), 33-51
- JOLLIFFE, I.T., (1972), *Appl. Statist.*, 21, 160-173
- JOLLIFFE, I.T., (1973), *Appl. Statist.*, 22, 21-31
- KRZANOWSKI, W.J., (1979), *J. American Statistical Association*, 74, 703-707
Corrección en 76, 1022
- KRZANOWSKI, W.J., (1987a), *Appl. Statist.*, 36 (1), 22-33
- KRZANOWSKI, W.J., (1987b), *Biometrics*, 43, 575-584
- KRZANOWSKI, W.J., (1990), *Principles of Multivariate Analysis: A User's Perspective*. Edit. Clarendon Press (Oxford, London).
- KUBISTA, M., (1990), *Chemometrics Intelligent Laboratory Systems*, 7, 273-279
- KUBISTA, M.; ERIKSSON, S.; ALBINSSON, B., (1992), *Spectroscopy Europe*, 4 (6), 28-29
- KUBISTA, M.; SJÖBACK, R.; ALBINSSON, B., (1993), *Anal. Chem.*, 65, 994-998
- NYGREN, J.; ANDRADE, J.M.; KUBISTA, M., (1995), Combining Thermodynamic and spectroscopic information in spectral analysis; characterization of a single sample; Conference on Chemometrics, Pardubice (Czech Republic), 3 al 7 de Julio de 1995. Presentación tipo Poster.
- McCABE, G.P., (1984), *Technometrics*, 26, 137-144
- MALINOWSKI, E.R., (1987), *J. Chemometrics*, 1, 33-40
- MASSART, D.L.; VADEGINSTE, B.G.M.; MICHOTE, I.; KAUFMAN, L., (1988), *Chemometrics: a textbook*. Edit. Elsevier

- OSTEN, D.W., (1988), *J. Chemometrics*, 2, 39-48
- SARABIA, L.; ORTIZ, M.C., (1992), Las relaciones enológicas y la discriminación de vinos de la D.O. Rioja por su origen geográfico, *Actas del Congreso de Química de la ANQUE: Alimentación*, Vol. III, pp 465-474, 21-23 de Octubre 1992, Burgos
- SARABIA, L.; ORTIZ, M.C., (1994), Componentes principales y correspondencias, en, *Avances en Quimiometría Práctica*, editor Cela, R., Edit. Universidade de Santiago de Compostela (Santiago, España)
- SCARPONI, G.; MORET, I.; CAPODAGLIO, G.; ROMANAZZI, M., (1990), *J. Chemometrics*, 4, (217-240
- SCHÖNEMANN, P.H.; CARROLL, R.M., (1970), 35 (2), 245-255
- SIBSON, R., (1978), *J. Royal Statistics Society, Series B*, 40, 234-238
- SMITH, S.J.; CAUDILL, S.P.; PIRKLE, J.L.; ASHLEY, D.L., (1991), *Anal. Chem.*, 63, 1419-1425
- CAUDILL, S.P.; SMITH, S.J.; PIRKLE, J.L.; ASHLEY, D.L., (1992), *Anal. Chem.*, 64, 1390-1395
- SUTTER, J.M.; KALIVAS, J.H.; LANG, P.M., (1992), *J. Chemometrics*, 6, 217-225
- TOMAS, X.; MOLINS, J.J., (1990), *Afinidad*, XLVII, n°427, 179-184
- VIGNEAU, E.; DEVAUX, M.F.; SAFAR, M., (1995), *J. Chemometrics*, 9, 125-135
- WOLD, S., (1987), *Chemometrics Intelligent Laboratory Systems*, 2, 37-52

**IX.- ANALISIS MULTIVARIANTE DE DATOS:
CALIBRACION MULTIVARIANTE**

- 1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA
- 2.- VARIABLES PREDICTORAS Y VARIABLES A PREDECIR
- 3.- METODOS DE CALIBRACION MULTIVARIANTE
- 4.- CONSIDERACIONES RESPECTO A ERRORES
- 5.- BIBLIOGRAFIA

1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los métodos instrumentales de análisis son, por su propia naturaleza (excepción de volumetrías y gravimetrías), métodos relativos de medida en los cuales la propiedad analítica a determinar debe obtenerse mediante una medida que, *a priori*, poco o nada tiene que ver con dicha propiedad. Es necesario, pues, establecer una relación funcional entre la variable de interés y la señal o medida realizada. De esta forma, deberá establecerse antes de realizar cualquier proceso de cuantificación, una etapa de "calibrado".

Originalmente, "calibrar" era medir con un *calibre* el diámetro de los cañones, armas de fuego o cilindros. Desafortunadamente, las medidas químicas son bastante más complejas que ello. Así, se entenderá por *calibración* el proceso mediante el cual se establece una relación funcional entre una variable de interés (p.e. concentración, densidad, acidez, etc.) y una magnitud (señal) medible.

Un problema muy importante en el campo de los SAC (en general de la química analítica) es el establecimiento de una escala absoluta. Seguramente se piense inmediatamente en el mol. Es cierto que esa es la tendencia, pero el concepto de mol no está aún desarrollado con la suficiente extensión o con una mínima facilidad de uso práctico. En el Euroanalysis VIII (FASSETT y WATTERS, 1994) se recogieron estas inquietudes.

De todas formas, debe reconocerse que el concepto de mol no es el más usado en la química analítica (que prefiere trabajar con concentraciones) ni es el único de interés. En este sentido, debe recordarse que el control de calidad industrial no sólo está interesado en cantidad de materia sino también en la determinación de otras propiedades muy diversas.

En consecuencia, el problema más frecuente en la química analítica y el control de calidad es establecer procedimientos indirectos de medida vía modelos de calibración.

El modelo de calibración comprende el conjunto de gráficos, ecuaciones matemáticas y datos intermedios que establecen la relación entre la magnitud de la señal medida y la variable de interés (MARTENS y NAES, 1989; GONZALEZ DOU, 1991; BERTRAN, 1995). El modelo de calibración puede tener una base físico-química y matemática racional y bien establecida o bien ser puramente empírico. Por lo general, la calibración univariante suele tener un modelo de fondo determinista (ley de Lambert-Beer, ecuaciones de polarografía, etc) pero en el momento en el que se trabaja con más variables (calibración multivariante) lo más habitual es trabajar en el campo abstracto (MARTENS y NAES, 1989).

Sin duda, pueden tenerse unas ideas previas; ahora bien, lo único cierto en la

calibración multivariante es que se acepta que la estructura no aleatoria tanto en las variables predictoras como en las predichas es causada por "algo", aunque ese o esos fenómenos subyacente(s) sea(n) más o menos desconocidos para nosotros.

La misión de la calibración multivariante (en su caso la univariante) es detectar ese fenómeno en la extensión en la que ello sea posible a partir de los datos de partida.

El tema que se aborda en este capítulo dista mucho de estar resuelto y permanentemente se dan a conocer nuevos libros, artículos y métodos centrados en la calibración, por lo que no es fácil conocerlos o aplicarlos todos ellos. Este ha sido también el tema más abordado en el reciente Congreso de Quimiometría celebrado en Pardubice (República Checa) durante la primera semana de Julio de este año.

En este capítulo y los dos posteriores con estrecha relación (Capítulos X y XI) se pretende abordar este tópico en el contexto del control de calidad industrial y en dos problemas diferentes. Por un lado (Capítulo X) se busca un método alternativo para la medida rutinaria de los índices de octanaje de gasolinas de automoción. Por otro (Capítulo XI), se realiza una breve comparación de los resultados obtenidos aplicando diferentes métodos de calibración multivariante para predecir propiedades físico-químicas del combustible de aviación (queroseno).

Ambas aplicaciones son eminentemente prácticas y dejan abiertos diferentes interrogantes que tratarán de ser abordados con mayor profundidad en otra Tesis Doctoral que se está llevando a cabo en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de A Coruña en este mismo campo de trabajo.

En ambos capítulos, se ha ido tratando de dar solución a la pregunta ¿qué es un buen modelo de calibración?

Tras la lectura de diversos trabajos y la propia experiencia acumulada, la respuesta trivial es la que se mantiene cierta: *"aquel que funcione"*. Es decir, aquel que permita determinar satisfactoriamente la(s) variable(s) de interés en muestras desconocidas.

De acuerdo con Martens y Naes (MARTENS y NAES, 1989), todo modelo es malo ya que no es real. Al igual que los modelos que se desarrollan en la Química General, Química Cuántica o cualquier otra disciplina (como la Astronomía) los modelos no son ciertos. Pueden ser válidos para unos determinados propósitos. Y es esto, justamente, lo que se busca aquí. Un modelo de calibración que sea capaz de ofrecer respuestas adecuadas a cada problema que se irá planteando.

Básicamente, nos encontraremos (como se indicará en diversas ocasiones) ante soluciones de compromiso. En general, habrá que buscar un equilibrio entre simplicidad y adecuación. La simplicidad buscará la interpretabilidad; la adecuación (al uso) impondrá

el suficiente realismo y descripciones detalladas de cada problema particular.

¿Cómo crear los modelos de calibración?

Si el párrafo previo puede considerarse "filosófico", no es más etérea la respuesta a esta pregunta: no hay recetas ni reglas. De los muchos métodos matemáticos que pueden seguirse para alcanzar un modelo, sólo se obtiene como conclusión una sistemática de trabajo a seguir en todos los casos, que puede esquematizarse en la **Figura 1** y que se ha aplicado sistemáticamente a lo largo de esta Memoria. En lo que sigue de este capítulo se hace un breve estudio de cada etapa de este esquema.

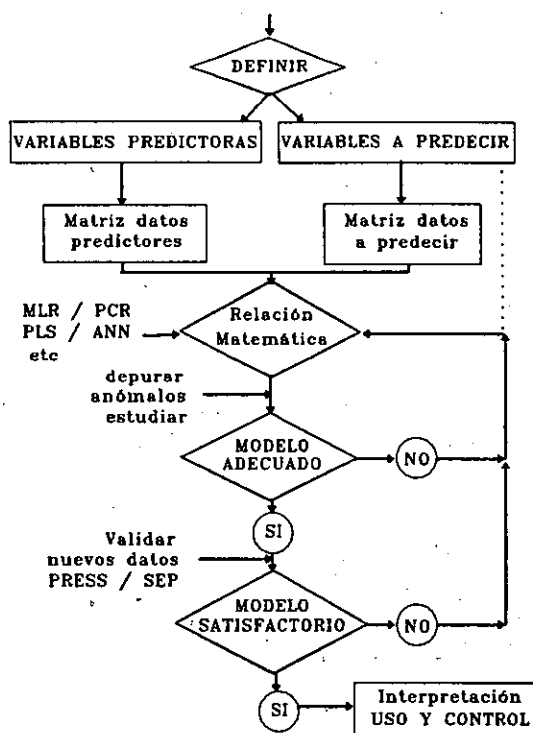


Figura 1: Sistemática de trabajo seguida en las calibraciones

2.- VARIABLES PREDICTORAS Y VARIABLES A PREDECIR

En los casos prácticos abordados, el proceso de medida de la señal analítica es la espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier en la zona media (4000-600 cm^{-1}). Consecuentemente, las variables independientes o predictoras son cada una de las

absorbancias medidas a las longitudes de onda (números de onda, en este caso) que componen el espectro.

Dado que los productos que se abordan son muy complejos, no es factible el emplear un sólo número de onda para predecir la(s) propiedad(es) de interés ya que ¿cuál debería ser la de elección?

En productos como la gasolina de automoción o combustible de aviación, que son mezclas muy complejas (y de composición variable), las propiedades físico-químicas no son siquiera adición sencilla de las propiedades individuales de los componentes (caso de que se conociesen), por lo que *a priori*, es imposible determinar qué variable contiene la información necesaria (si es que la hay).

Está clara, en consecuencia, la necesidad de modelos matemáticos que trabajen con más de una variable. Las posibilidades son numerosas y la decisión ha sido aplicar aquellos que están mejor establecidos y son más "tradicionales" en el sentido de haber sido empleados con anterioridad y disponer de un cierto conocimiento acerca de la problemática asociada, ventajas e inconvenientes, etc.

Desde luego, se admite ya en este momento que hay métodos matemáticos que no se han aplicado y que presentan unas características francamente interesantes. Algunos de ellos se citan posteriormente.

3.- METODOS DE CALIBRACION MULTIVARIANTE

A pesar de que el número de métodos de calibración multivariante es amplio, se suelen agrupar en dos grandes bloques. Los métodos "duros", rígidos o deterministas y los modelos "blandos" o flexibles. Existen otras clasificaciones (ver p.e. MARTENS y NAES, 1989; GONZALEZ DOU, 1991; BERTRAN, 1995) pero esta es adecuada para los propósitos aquí perseguidos.

Los modelos duros son aquellos en los cuales las variables siguen un determinado modelo pre-establecido (ejemplo típico sería la ley de Lambert-Beer). Se establece una relación directa entre la magnitud de interés (Y) y las variables predictoras (X) del tipo:

$$[ec.1] \quad y_1 = b_0 + b_{11}x_1 + b_{12}x_2 + \dots + \epsilon$$

donde ϵ sería el error. Típicamente, en este tipo de métodos se engloban todos los de regresión lineal múltiple (MLR).

Los modelos flexibles son aquellos que no parten de una relación funcional y emplean los datos para llegar a una ecuación matemática (empírica) que relaciona las

variables medidas con las que se quieren predecir. En este conjunto se encuadran típicamente todos los métodos basados en regresión por componentes principales, regresión parcial por mínimos cuadrados, calibración por redes neuronales, etc.

3.1.- REGRESION LINEAL MULTIPLE (MLR)

Es el método clásico que consiste en extrapolar el concepto de regresión lineal univariante basada en la minimización de los cuadrados de los residuales (métodos de ajuste por mínimos cuadrados ordinarios, OLS). La primera aplicación fue la aplicación a la ley de Lambert-Beer, donde se establece un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas para determinar la concentración de dos analitos a partir de la medida de la absorbancia de la mezcla a dos longitudes de onda. Es el método de Vierdoth (HEILMEYER, 1943; GONZALEZ DOU, 1991).

En principio, la idea es aplicable a más analitos (midiendo más longitudes de onda) pero en la práctica, no conduce a buenos resultados.

Para el tipo de problema que aquí nos ocupa debemos de operar con modelos de regresión inversa dado que los coeficientes de regresión (en general) deben extraerse de forma empírica a partir de los espectros de las mezclas o sustancias complejas. El modelo se puede expresar como (MANNE, 1987):

$$\text{[ec.2]} \quad Y = BX + E$$

ó, en forma vectorial, $y = Xb + e$

donde Y es la matriz (vector) de los parámetros de interés para las distintas muestras de calibración, X son las variables predictoras, B es la matriz de coeficientes de regresión y E , la matriz de los errores del modelo.

En espectroscopía, el número de variables es mucho mayor que el número de objetos (muestras) por lo cual no hay solución exacta (GELADI y KOWALSKI, 1986) sino que hay múltiples soluciones. Para evitar esto, se procede a la descomposición en valores singulares de $X (= URW')$ y se elige la solución que conduce a la mínima norma y minimiza BB' . La solución sería (MANNE, 1987):

$$\text{[ec.3]} \quad B = WR^{-1}U'Y$$

Si el número de muestras es mayor que el de variables; la matriz de regresores (verdadero corazón de todo modelo de regresión) se estima a partir de la solución clásica por mínimos cuadrados mediante el conjunto de muestras empleadas para calibrar (ESBENSEN et al, 1994):

$$[\text{ec.4}] \quad \mathbf{B} = (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}'\mathbf{Y}$$

En los casos que se abordarán, \mathbf{X} serán las absorbancias a los diversos números de onda e \mathbf{Y} , son los valores de los diferentes parámetros a determinar. Dado que \mathbf{X} no suele ser cuadrada, es necesario calcular la matriz inversa generalizada o de Moore-Penrose $[(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}']$. Una vez determinada \mathbf{B} y conociendo el espectro de la muestra desconocida, se puede estimar el parámetro en cuestión como:

$$[\text{ec.5}] \quad y = \mathbf{Bx}$$

A pesar de que no es habitual ni se han encontrado aplicaciones, Geladi y Kowalski (GELADI y KOWALSKI, 1986) presentan la posibilidad de aplicar MLR a la predicción simultánea de más de una variable dependiente.

3.1.1.- Inconvenientes de la Regresión Lineal Múltiple

Aunque MLR es un método muy empleado y que ha conducido a buenos resultados, no siempre es adecuado ya que presenta algunos problemas operativos (MARTENS y NAES, 1989; CAULCUTT, 1991; ESBENSEN et al, 1994):

- 1.- Una de las principales limitaciones es que para obtener una solución exacta necesita un número igual o mayor de muestras que de variables (sistemas sobredimensionados).
- 2.- El ruido (aleatorio o no) produce errores muy severos, especialmente si está presente en las variables predictoras (\mathbf{X}).
- 3.- Es una técnica extremadamente sensible a la presencia de datos anómalos y/o influyentes así como a la no linealidad.
- 4.- Las interferencias espectrales (pequeñas derivas, sesgos, scattering, dispersión, etc.) afectan notablemente a los modelos y perjudican las capacidades predictivas.
- 5.- La colinealidad de las variables puede ser alta o muy alta, especialmente si son de tipo espectral, lo cual impide obtener modelos estables e introduce en el modelo variables que no aportan beneficios (o perjudican) a las capacidades predictivas. En este sentido, el índice de correlación múltiple no es un buen estadístico para estudiar las predicciones del modelo ya que siempre que se introduzca una nueva variable, aumentará. Cuando hay colinealidad también existen problemas en la solución del sistema debido a la dificultad de inversión de la matriz $\mathbf{X}'\mathbf{X}$ que puede ser cuasi-singular. Por otro lado, la colinealidad

viola la suposición de partida de MLR en cuanto a la independencia de las variables predictoras.

- 6.- La interpretación de los modelos y la determinación de anómalos en muestras desconocidas no es sencilla (MARTENS y NAES, 1989).

3.1.2.- Estrategia de trabajo

A la hora de operar y elegir un modelo de calibración se presentan dos características opuestas:

- 1.- Por un lado, hay que tratar de extraer la mayor información a partir de las muestras del grupo de aprendizaje; esto es, "ajustar los datos". Normalmente, ello implica incluir más variables en la regresión. De esta forma, se incrementan los coeficientes de regresión y disminuyen los errores de calibración (SEC).
- 2.- Pero, en oposición a lo anterior, se ha visto que un número cada vez mayor de variables no mejora necesariamente la capacidad predictiva del modelo debido a un fenómeno de sobreajuste -overfitting-. En este aspecto, es mejor no ajustar "bien" los datos de calibración y no buscar un SEC excelente.

El compromiso entre ambas tendencias se llama habitualmente "selección del mejor modelo de regresión" (DRAPER y SMITH, 1981; CAULCUTT, 1991). Hay varias estrategias básicas, de las cuales sólo se darán unas reseñas.

3.1.2.1.- Todas las regresiones posibles

La solución al mejor modelo podría encontrarse "fácilmente" si se realizasen todas las posibles regresiones con todas las combinaciones de variables, se predijesen las muestras de validación y se calculase el SEP. El mejor modelo sería aquel que condujese al mínimo y fuese lo más sencillo posible (SNEDECOR y COCHRAN, 1971). El problema principal es el tiempo de computación y el volumen de cálculo en los casos donde se manejan espectros.

3.1.2.2.- Eliminación "descendente" de variables (backward)

Es un procedimiento más económico que el anterior y que conduce a resultados bastante buenos mediante la selección de un conjunto de variables paso a paso.

En primer lugar, se calcula la regresión empleando todas las variables. Se verifica si algún coeficiente es estadísticamente cero (test t-Student). Caso positivo, se elimina la(s) variable(s). El siguiente paso es calcular la $F_{\text{experimental}}$ para cada variable predictora y comparar la menor de ellas con la F_{tabulada} [$F_{\text{tab}}(\alpha, (p+1)-1, n-p-1)$]. Si $F_{\text{exp}} < F_{\text{tab}}$, se

elimina la variable correspondiente; si $F_{\text{exp}} > F_{\text{tab}}$, ya se adopta la ecuación de regresión.

$F_{\text{experimental}}$ se calcula como sigue (BMDP, 1985):

$$[\text{ec.6}] \quad F_{\text{exp}} = \{RSS_{\text{sin variable}} - RSS_{\text{con variable}}\} / \{RSS_{\text{con variable}} / (n-p-1)\}$$

donde RSS es la suma de cuadrados de los residuales; n, el número de muestras; p, el número de variables (en general $p+1$ si se considera ordenada en el origen)

3.1.2.3.- Inclusión "ascendente" de variables (forward)

La idea de la regresión múltiple paso a paso "hacia adelante" (ascendente o forward) es (DRAPER y SMITH, 1981) insertar variables hasta que la ecuación de regresión sea satisfactoria. El orden en el que se incluyen las variables está determinado por el incremento en el coeficiente de regresión múltiple.

En primer lugar, se selecciona la variable x_i que está más correlacionada con y . Se obtiene la regresión. A continuación se hacen todas las regresiones bivariantes que incluyan x_i y cada una de las demás variables. Se elige el dúo que produce mayor coeficiente de regresión y así sucesivamente con la tercera, cuarta, etc.

Cada vez que se incluye una variable se comprueba si su adición es significativa para el modelo. Para ello se emplea un test F análogo al anterior (BMDP, 1985)

$$[\text{ec.7}] \quad F_{\text{exp}} = \{RSS_{\text{sin variable}} - RSS_{\text{con variable}}\} / \{RSS_{\text{con variable}} / (n-p-2)\}$$

Si $F_{\text{exp}} > F_{\text{tab}}$, la variable se acepta y el proceso continúa hasta que al añadir otra variable $F_{\text{exp}} < F_{\text{tab}}$, en cuyo caso, finaliza.

Suele aceptarse que la estrategia backward conduce a mejores resultados que la forward (DRAPER y SMITH, 1981; SNEDECOR y COCHRAN, 1971) y es bien sabido que no suelen conducir a selecciones idénticas.

En esta memoria, se aplican tres aproximaciones MLR (Capítulo XI) para analizar sus capacidades predictivas:

- Consideración de todas las variables (uso de la máxima información posible)
- Estrategia forward
- Estrategia backward

Para ello se aplicará el programa de software comercial STATGRAPHICS v-7.1 de la casa comercial Manugistics Inc. (2115 East Jefferson Street, Rockville, Maryland,

USA) bajo entorno MS-DOS.

3.2.- METODOS DE COMPRESION DE VARIABLES

Los modelos flexibles suelen denominarse también de compresión de variables ya que uno de sus objetivos es eliminar todos o parte de los problemas arriba mencionados para MLR mediante el uso de variables diferentes a las originales.

La compresión de variables (reducción de rango, modelos bilineales, etc.) tiene como objetivo buscar un conjunto de j variables ($j < p$, p = número de variables iniciales) en las cuales se concentra la información útil del sistema y utilizarlas como variables de regresión en las ecuaciones de regresión (MARTENS y NAES, 1989; BERTRAN, 1995). Dado que no se parte de información previa ni se impone ningún tipo de modelo sino que éste se deriva de la información relevante de los datos, reciben el apelativo de flexibles.

Como es fácil de adivinar, en la base de estos métodos está una etapa previa de análisis de componentes principales (PCA) para obtener, precisamente, esas variables, factores o componentes que recogen la información de los datos. Los dos métodos esenciales son la regresión mediante componentes principales (PCR) y la regresión parcial por mínimos cuadrados (PLS).

3.3.- REGRESION POR COMPONENTES PRINCIPALES

La idea es utilizar los scores resultantes del análisis de componentes principales de la matriz X como variables sobre las que regresionar Y (en su caso y). El procedimiento fue introducido por Pearson en 1901 (JOLLIFFE, 1986) y desarrollado por primera vez por Hotelling (HOTELLING, 1933; DRAPER y SMITH, 1981).

El proceso matemático es conceptualmente sencillo y se puede esquematizar como un análisis de componentes principales, primero (p.e. mediante svd -descomposición en valores singulares-) y, a continuación, una regresión múltiple (MARTENS y NAES, 1989):

$$[ec.8] \quad X = TP' + E$$

$$[ec.9] \quad Y = TQ' + F$$

donde X , matriz de variables predictoras originales
 T y P , matrices de scores y loadings, respectivamente
 Y , matriz (vector, en su caso) de variables dependientes
 E y F , matrices de error asociado

La matriz Q' se puede calcular aprovechando que los scores son ortogonales entre sí. Se puede demostrar (JOLLIFFE, 1986) que:

$$Q' = (T'T)^{-1}T'Y \text{ o, lo que es equivalente,}$$

$$[ec.10] \quad Q' = L^{-2}T'Y$$

donde L es la matriz diagonal con los $l_k^{1/2}$ mayores eigenvalues de la matriz $X'X$ (lo que acelera y simplifica el proceso de cálculo).

Mediante la primera etapa de componentes principales se obtiene un nuevo conjunto de variables (factores o componentes) incorrelados entre sí (por tanto, también los scores) y que retienen la mayor parte de la información (o toda) presente en los datos originales. Los últimos factores explican muy poca información.

De esta forma, los problemas de colinealidad, independencia e incluso fenómenos de interferencias espectrales se eliminan y la regresión lineal de la ec.9 no presenta problemas. En el caso de las interferencias, normalmente quedan relegadas a los últimos componentes y puede prescindirse de ellos.

Ahora bien, justamente aquí surge uno de los grandes problemas a la hora de trabajar con esta técnica: ¿qué número de componentes seleccionar para la regresión? La cuestión dista mucho de estar solucionada a pesar de que la respuesta general parece sencilla: se usarán aquellos componentes que representen información del sistema pero no ruido (lo cual puede significar una mayor sencillez en la interpretación de los coeficientes de regresión [JOLLIFFE, 1986]).

Un criterio francamente interesante es el de la cross-validación (cross-validation o validación cruzada) especialmente empleando el criterio de "uno a uno" (leave-one-out) aunque ni siquiera éste puede considerarse definitivo. Algunos autores presentan o recopilan diversas opciones para seleccionar el número más adecuado de componentes principales (p.e. JOLLIFFE, 1986; OSTEN, 1988; BRERETON, 1992; SUTTER et al, 1992; FAY et al, 1991; SARABIA y ORTIZ, 1994) y aquí no se tratará más sobre ello.

Desde el punto de vista de la aplicación rutinaria, lo más interesante y útil es tomar un conjunto de calibración y uno de validación (si esto último es posible de acuerdo con consideraciones económicas, prácticas, accesibilidad, etc.), preparar modelos de calibración en los cuales se varíe el número de componentes considerados en el modelo y predecir el conjunto de validación. Se calcula un estadístico tal como la suma de cuadrados residuales de la predicción (PRESS) (JOLLIFFE, 1986) o el error estándar de predicción (SEP) (p.e., FAIGLE et al, 1991; ERICKSON et al, 1992; ANDRADE et al, 1995a; ANDRADE et al, 1995b; GARRIGUES et al, 1995). Se representa el PRESS o el SEP frente al número de componentes. El modelo a elegir será aquel para el cual se obtenga un mínimo.

[ec.11]

$$\text{PRESS}(m) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p (\hat{x}_{ij}(m) - x_{ij})^2$$

[ec.12]

$$\text{SEP}(m) = \left[\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p (\hat{x}_{ij}(m) - x_{ij})^2 / n \right]^{1/2}$$

La práctica habitual es emplear el PRESS cuando se trabaja con cross-validación y el SEP cuando se predice el conjunto de validación independiente.

Una ventaja importante es que mediante PCR, el estudio y detección de anómalos se hace antes de establecer modelos de regresión (de una forma bastante sencilla), lo cual permite ahorrar tiempo y ganar confianza en los resultados posteriores.

3.3.1.- Inconvenientes

El mayor inconveniente de la técnica de PCR es que si bien mediante la etapa del PCA se extraen las direcciones de mayor información de los datos, nada garantiza que esas direcciones sean las realmente necesarias (o relacionadas con) la magnitud a predecir. Así, volvemos a encontrarnos con el problema de la información redundante que desestabiliza los modelos de regresión o los hace poco útiles desde un punto de vista predictivo (que es el objetivo esencial) (JOLLIFFE, 1982; SUTTER et al, 1992; BERTRAN, 1995).

Si bien ello no es un inconveniente en muchos casos, sí suele serlo en el campo espectroscópico que es el aquí considerado.

Una pequeña desventaja es que la búsqueda del número de componentes principales a considerar en el modelo debe buscarse secuencialmente, lo que exige un cierto gasto de tiempo. Por otra parte, si se descartan componentes principales, existe el riesgo de perder la información útil (predictiva) y mantener el ruido en los componentes considerados (GELADI y KOWALSKI, 1986).

3.3.2.- Estrategia de trabajo

Según lo que se acaba de establecer, la búsqueda del número de componentes del modelo deberá basarse en probar sistemáticamente todos los modelos con todas las combinaciones posibles de los componentes principales (scores). Resulta claro que esta aproximación no es operativamente rentable (ni, tal vez, muy sensata) por lo que debe buscarse una estrategia de trabajo diferente.

Una solución sencilla (que se ha aplicado aquí) es extender los modelos de MLR

paso a paso al PCR. En este caso, se obtiene la ventaja adicional de que los modos forward y backward conducen a resultados iguales gracias a la independencia de las nuevas variables. Además, la opción de incluir todos los scores debería conducir al mismo resultado que la MLR con todas las variables. A pesar de ello, por un interés académico y, sobre todo, para analizar la estabilidad de las predicciones en PCR, se ha realizado también la opción de incluir todos los scores en una regresión.

Lógicamente, las etapas de detección de anómalos y puntos influyentes se mantienen. De los posibles modelos se elegirá el que conduzca a un menor SEP.

Para ello se aplicará el programa de software comercial STATGRAPHICS v-7.1 de la casa comercial Manugistics Inc (2115 East Jefferson Street, Rockville, Maryland, USA) bajo entorno MS-DOS.

3.4.- REGRESION PARCIAL POR MINIMOS CUADRADOS

La idea de buscar en los datos la información más relevante es atractiva aunque debería plantearse de forma algo diferente a como se hace en PCR.

El punto de partida sería buscar no sólo las direcciones de mayor información sino también seleccionar aquellas que guarden mayor relación con la variable a predecir. Esta es, de hecho, la idea que subyace en la técnica de Regresión Parcial por Mínimos Cuadrados (PLS) y desarrollada por Herman Wold para la econometría a mediados de los años 70 (WOLD, 1975). El propio Wold establece 1977 como el año de nacimiento del método de PLS (GELADI, 1988).

PLS es una metodología matemática usada para desarrollar un modelo que relacione la información de dos conjuntos de datos diferentes (pero ligados de alguna forma desconocida). El modelo de PLS intenta extraer la información importante de ambas fuentes con la única condición de que tales informaciones sean relevantes para establecer la relación entre ambos conjuntos de datos.

El método de PLS se basa en desarrollar un modelo de regresión sobre "variables observadas indirectamente" (de forma análoga a PCR). Cada una de estas nuevas variables (llamadas Variables Latentes -VL-) se calcula como combinación lineal de las variables originales pero, a diferencia del PCR, se buscan las combinaciones que más correlacionadas estén con la variable (o variables) a predecir. De esta forma, los modelos de PLS se rigen por un criterio de capacidad predictiva más que por el ajuste del modelo a los datos (como sería el caso de MLR o incluso de PCR) (VELTKAMP y GENTRY, 1988).

Por esta razón, PLS suele conducir a mejores predicciones con menos factores

(variables latentes) que PCR (NAES, 1987; LORBER et al, 1987).

¿Cómo se logra extraer este tipo de modelos predictivos?

La respuesta está en los algoritmos empleados que, como se acaba de indicar, se desarrollaron de forma que relacionen la información relevante en la matriz X con la de Y , siempre y cuando el modelo mejore su capacidad predictiva. Lo cierto es que la explicación del modelo de PLS no es intuitiva y debe hacerse mediante el análisis matemático (aquí, necesariamente, breve) de los algoritmos. En este tipo de modelizaciones, a la matriz de las variables predictoras -p.e., los espectros- se les suele llamar Bloque- X y a la matriz (vector) de variables predichas, Bloque- Y .

De forma esencial, se mantienen los algoritmos de H. Wold que fueron aplicados por su hijo Svante Wold y basados en el algoritmo NIPALS (Non-iterative Partial Least Squares). Hay también unas ligeras diferencias entre la escuela de S. Wold y la de H. Martens en las cuales no se entrará (ver GELADI, 1988, para más información) pero que conducen a iguales capacidades predictivas.

La Figura 2 (tomada de WOLD et al, 1987) ilustra las explicaciones que siguen:

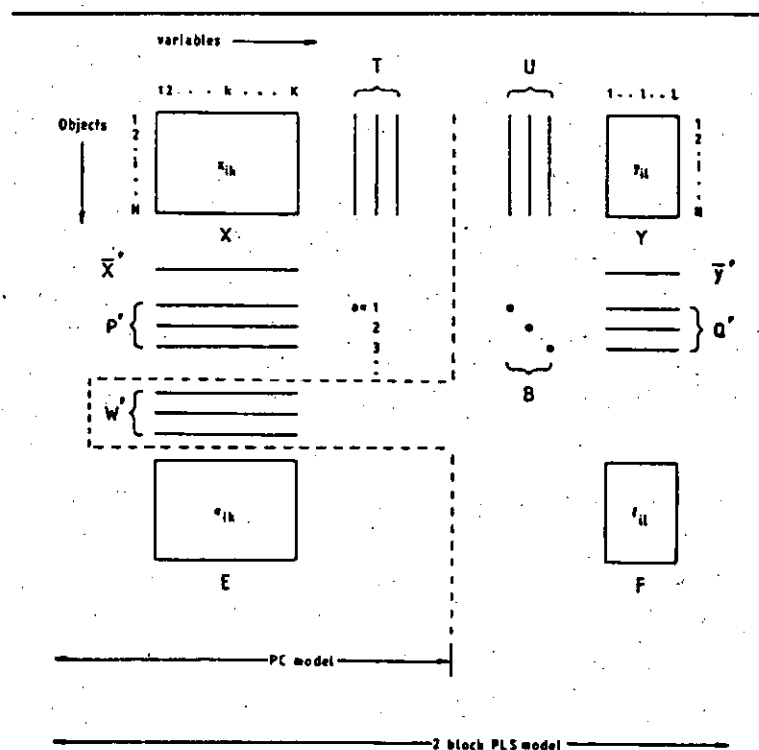


Figura 2: Sistemática de trabajo para realizar las calibraciones

En primer lugar, debe tenerse presente que el objetivo es predecir el bloque Y usando el bloque X mediante la extracción de la mayor cantidad de información directamente relacionada con Y. La siguiente explicación es un resumen adaptado de las presentadas por Geladi y Velkamp (GELADI y KOWALSKI, 1986; VELTKAMP y GENTRY, 1988) al haberlas considerado las más sencillas y más relacionadas con el programa estadístico empleado. Por otro lado, este tipo de cálculo sólo tiene sentido contemplarlos desde el punto de vista de la iteración.

El modelo de PLS puede considerarse formado a partir de dos relaciones externas (de los dos bloques X e Y, individualmente) y una relación interna que liga ambos bloques (esta es la clave de PLS). Las relaciones externas no son más que las conocidas descomposiciones en componentes principales (los sumatorios van desde $h=1$ hasta a componentes principales). Se asume que X e Y han sido centradas en la media o autoescaladas.

$$[ec.13] \quad X = TP' + E = \sum t_h p'_h + E$$

$$[ec.14] \quad Y = UQ' + F = \sum u_h q'_h + F$$

$$[y = Tq' + f, \text{ en el caso de predecir una sólo variable}]$$

Dado que la intención es describir Y tan bien como sea posible, eso significa minimizar F y, al mismo tiempo, obtener una relación útil entre X e Y. La relación interna es quien consigue esto mediante la relación de los scores t y u. El modelo más sencillo es una relación lineal del tipo

$$[ec.15] \quad \hat{u} = b_h t_h$$

donde $b_h = u'_h t_h / t'_h t_h$. Y los vectores b juegan el papel de coeficientes de regresión.

De todas formas, este no es el mejor modelo posible ya que los componentes principales se han calculado de forma independiente para las dos matrices X e Y. Sería mejor darles información relativa a la otra de forma que se logre una especie de rotación que haga que ambos subespacios se acerquen (en la misma idea de las rotaciones de Procrustes).

Un modelo simplificado puede ser el que sigue:

Para el bloque X:

- (1) tomar $t_{\text{inicio}} = \text{cualquier } x_i$
- (2) hacer $p' = t'X/t't (=u'X/u'u)$
- (3) $p'_{\text{nuevo}} = p'_{\text{viejo}} / \|p'_{\text{viejo}}\|$ donde $\| \|$ es la norma
- (4) $t = Xp/p'p$
- (5) se comparan los vectores t de las etapas 2 y 4; si son iguales, se finaliza, si son diferentes (dentro de un criterio de redondeo), se vuelve a (2)

Para el bloque Y:

- (1) tomar $u_{\text{inicio}} = \text{cualquier } y_j$
- (2) hacer $q' = u'X/u'u (=t'T/t't)$
- (3) $q'_{\text{nuevo}} = q'_{\text{viejo}} / \|q'_{\text{viejo}}\|$ donde $\| \cdot \|$ es la norma
- (4) $u = Yq/q'q$
- (5) se comparan los vectores u de las etapas 2 y 4; si son iguales, se finaliza, si son diferentes (dentro de un criterio de redondeo), se vuelve a (2)

Mejora de la relación interna

como se indicó, ésta es una forma de obtener información de cada bloque por separado. La manera de que un bloque "conozca" algo del otro es "cruzar" la información intercambiando los vectores t y u , para lo cual se colocaron ya las expresiones entre paréntesis en las etapas (2). De esta forma, el algoritmo quedaría:

- (1) tomar $u_{\text{inicio}} = \text{cualquier } y_j$
- (2) hacer $p' = u'X/u'u$ ($w' = u'X/u'u$)
- (3) $p'_{\text{nuevo}} = p'_{\text{viejo}} / \|p'_{\text{viejo}}\|$ ($w'_{\text{nuevo}} = w'_{\text{viejo}} / \|w'_{\text{viejo}}\|$)
- (4) $t = Xp/p'p$ ($t = Xw/w'w$)
- (5) $q' = t'Y/t't$
- (6) $q'_{\text{nuevo}} = q'_{\text{viejo}} / \|q'_{\text{viejo}}\|$
- (7) $u = Yq/q'q$
- (8) se comparan los vectores t de la etapa 4 con el de la iteración precedente. Si coinciden, dentro de un error de redondeo, ya hemos finalizado; de lo contrario se repiten iteraciones desde (2).

Si el bloque Y tiene una sola variable (PLS-1 bloque), se evitan las etapas 5 a 8, colocando $q=1$. La gran ventaja de este algoritmo iterativo es que converge rápidamente.

Matemáticamente hablando hay un problema relacionado con que los vectores t así obtenidos no son ortogonales, motivo por el cual los vectores p' no es correcto considerarlos como "loadings" y se les llama pesos (w'), pero tienen su mismo significado e interpretación (esto es, participación de cada variable original en el componente -que, ahora, se llamará variable latente (VL)-). Aunque no es necesario, si se desea, se puede lograr la ortogonalidad de los scores, t , haciendo $p' = t'X/t't$.

3.4.1.- Ventajas de PLS

Las variables latentes se extraen de forma que sucesivamente expliquen menos información, por lo cual llegará un momento en que se pueda dejar de introducir variables latentes en el modelo sin perjudicar los resultados finales.

Una ventaja de las variables latentes es que son ortogonales (como sucedía en PCR), lo que puede simplificar la interpretación final del modelo.

El hecho de trabajar con variables latentes permite "visualizar" las muestras en este nuevo subespacio. Por similitud con PCA, a las proyecciones de las muestras en las variables latentes se les llamará scores. También las variables se pueden analizar con una cierta facilidad ya que cada variable latente recoge las relaciones existentes entre ellas y cada variable (original) tiene un loading o peso que describe su contribución a la VL en cuestión. Tanto los scores como los pesos son muy útiles para estudiar los modelos de PLS.

Una de las mayores ventajas de PLS es que puede desarrollar modelos que predigan simultáneamente varios parámetros (a diferencia de los no basados en este método que sólo pueden predecir un parámetro por modelo. Mediante PLS sóloamente hay que establecer también las VL en el bloque de las Y (como se indicó en el algoritmo). Al procedimiento se le denomina PLS de 2 bloques o, simplemente, PLS2. Si se predice una sóloa Y, se denomina PLS1.

3.4.2.- Inconvenientes

También existen inconvenientes al aplicar la técnica de PLS. El primero es que la interpretación del modelo puede ser francamente difícil. Aunque es cierto que las características de ruido se encuadran en las últimas variables latentes y no deben usarse en las modelizaciones.

Otro inconveniente es que, a pesar de la sofisticación de los algoritmos, la base está en ajustes por mínimos cuadrados. Por lo que en casos donde existe una muy alta colinealidad entre las variables, los resultados pueden no ser buenos (TODESCHINI, 1995).

3.4.3.- Selección del número adecuado de V.L. y validación del modelo

Obviamente, el parámetro fundamental a la hora de trabajar con PLS es el número de variables latentes (factores) a incluir en el modelo. Es un tema aún abierto en la quimiometría pero que, a nivel práctico, tiene una solución adoptada de forma general (y, por supuesto, en esta Memoria).

Como se indicó en las ec.11 y 12, (selección del número de componentes en PCR) lo más sensato es probar diferentes modelos en los cuales la única diferencia sea el número de VL consideradas en el modelo. Al representar PRESS o SEP frente al

número de variables se obtiene un mínimo en el modelo con capacidades predictivas más adecuadas (ver Figura 3).

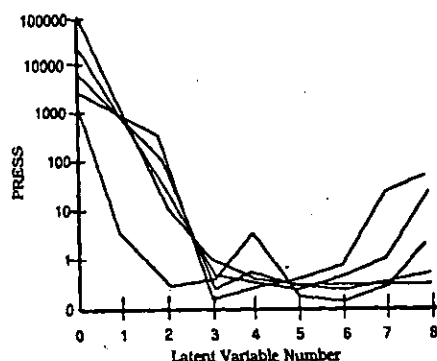


Figura 3: Curva de PRESS vs VL. El mínimo es el modelo de elección.

Valores inferiores al mínimo producen falta de ajuste (underfitting) y valores mayores un exceso de ajuste (overfitting).

Antes de abordar los grupos de validación, se ha preferido seguido la estrategia de "probar" antes el modelo mediante la eliminación de un determinado número de muestras del conjunto de calibración; repetir el modelo con las restantes y predecir las que antes se habían dejado fuera (el número de muestras dejado fuera es lo que se llama segmento de validación [BERTRAN, 1995]). El caso extremo que suele emplearse para confirmar el modelo finalmente elegido es dejar sucesivamente cada muestra fuera de la calibración y predecirla; es lo que se llama la cross-validación uno-a-uno. Su principal inconveniente es el gran volumen de cálculo asociado (y tiempo de computación).

A pesar de esta "validación interna o estadística" (como le hemos denominado) a lo largo de los trabajos realizados se ha observado que la "verdadera" validación debe consistir en tomar un conjunto de muestras independientes del de aprendizaje (teniendo presente que también es conveniente que haya una demora en el tiempo de producción) y predecirlas empleando los modelos (el modelo) que hayan llegado a esta "fase final".

La preparación de un conjunto de validación en el campo del control de calidad industrial no suele presentar grandes problemas ya que los valores de referencia se obtienen sin grandes dificultades por el simple hecho de disponer de una unidad productiva. Ahora bien, en otros casos la situación no es tan sencilla. Este puede ser el motivo por el que se ha observado que en una gran cantidad de trabajos, no se presenta

grupo de validación o se obtiene entresacando las muestras del que ya se disponía en un principio. En nuestra experiencia, se ha visto que así los resultados obtenidos son mejores (incluso sensiblemente) que en el caso de preparar grupos de validación "totalmente" incorrelados.

A esta etapa se le ha denominado "Seguimiento de la operatividad de la calibración" (ver Capítulo X) y también ha sido destacada por algunos autores (MARTENS y NAES, 1989; BERTRAN, 1995), Kvalheim habla de una "validación química" (KVALHEIM y KARSTANG, 1989).

Relacionado con este tema está el hecho observado en esta Memoria de que las calibraciones que precisan modelos muy complejos (alto número de VL) suelen tener problemas en los datos de partida de calibración. Aquí debe retornarse a la discusión inicial (ver párrafos anteriores a Figura 1) acerca del compromiso entre sencillez y pragmatismo, como también ha indicado Martens (MARTENS et al, 1987).

También se ha observado que aunque una alta complejidad permita una buena predicción de un pequeño conjunto de muestras (cross-validación del conjunto de aprendizaje o uno de prueba) no necesariamente es ese modelo el más adecuado ante las nuevas muestras (p.e., espaciadas en el tiempo). En este sentido, los modelos muy complejos han tenido un comportamiento (en los casos estudiados en esta Memoria, algunos de los cuales se expondrán en el Capítulo X) de tipo overfitting. Así, *«es mejor perder precisión en la predicción de las muestras presentes para ganar capacidad de predicción sobre un rango más amplio de muestras similares»* (MARTENS et al, 1987).

Ian Vakeling (WAKELING y MORRIS, 1993) ha estudiado el índice de correlación al cuadrado (r^2) obtenido por cross-validación mediante estudios de Monte Carlo para determinar hasta qué punto una determinada correlación es debida a fenómenos aleatorios (en función del número de variables y muestras). Los valores tabulados sirven para decidir si el valor r^2 se debe al azar o no. Cuando esta aproximación se trató de aplicar a los problemas de regresión por PLS de esta Memoria, se encontró que los valores tabulados eran demasiado conservativos.

Se apreciaba que en cualquier circunstancia (incluso modelos predictivos no satisfactorios) el test indicaba muy claramente que la regresión era significativa. Es cierto que se podía afirmar sin duda alguna que los modelos eran significativos al 95% de confianza, pero esto no ayudaba demasiado a decidir el número adecuado de VL a considerar.

Sea n , un número de variables latentes y r_{cv}^2 el coeficiente de regresión (al cuadrado) obtenido por cross-validación. Para tratar de ajustar más la selección del número de variables latentes, empíricamente, se ha observado que una representación de $r_{cv,n}^2 - r_{cv,n-1}^2$ alcanza un máximo en el entorno del número óptimo de variables latentes. El fenómeno es normal dado que r_{cv}^2 está inversamente relacionado con el PRESS

(WAKELING, I., Comunicación privada); de esta forma, si las gráficas de PRESS presentan un mínimo, la diferencia $r^2_{cv,n} - r^2_{cv,n-1}$ alcanza un máximo.

Una vez realizadas las pruebas y teniendo esta consideración en cuenta, se descartó el uso de este estadístico por ser demasiado conservativo (todos los modelos eran altamente significativos) y ser parcialmente redundante con el de PRESS. Si bien en otras aplicaciones puede ser interesante.

3.4.4.- Estrategia de trabajo

De acuerdo con todo lo apuntado hasta ahora, la Figura 4 recoge la sistemática de trabajo seguida en esta Memoria para el desarrollo de todos los modelos de calibración mediante la técnica de PLS.

Para ello, se ha empleado el software suministrado por los Profesores Drs. Bruce R. Kowalsi y D. Velkamp del Center for Process Analytical Chemistry (CPAC), Universidad de Washington, Seattle, Washington, USA.

Como se ve, el trabajo sobre validación es intenso ya que no sólo se realiza una primera validación interna sino que se establece una primera validación con un grupo de muestras diferentes y un segundo grupo de validación que, en realidad, es el "seguimiento de la operatividad del modelo", usándolo de forma paralela a los métodos normalizados.

Esto es lo realmente esencial desde el punto de vista del control de calidad aunque la interpretación química de los modelos no sea sencilla (generalmente no lo es).

4.- CONSIDERACIONES RESPECTO A ERRORES. EXACTITUD Y PRECISION

Dado que PLS suele ser el método de elección a la hora de proceder a una regresión, se hará una breve referencia de los distintos errores que pueden afectar al método. Un estudio más profundo puede encontrarse en (MARTENS y NAES, 1989). De forma general, los principales errores que se pueden cometer al desarrollar un modelo de calibración son:

a.- Errores del modelo:

Underfitting y overfitting; uso de unidades inadecuadas (se ha visto que el uso de la transmitancia produce peores resultados que la absorbancia)

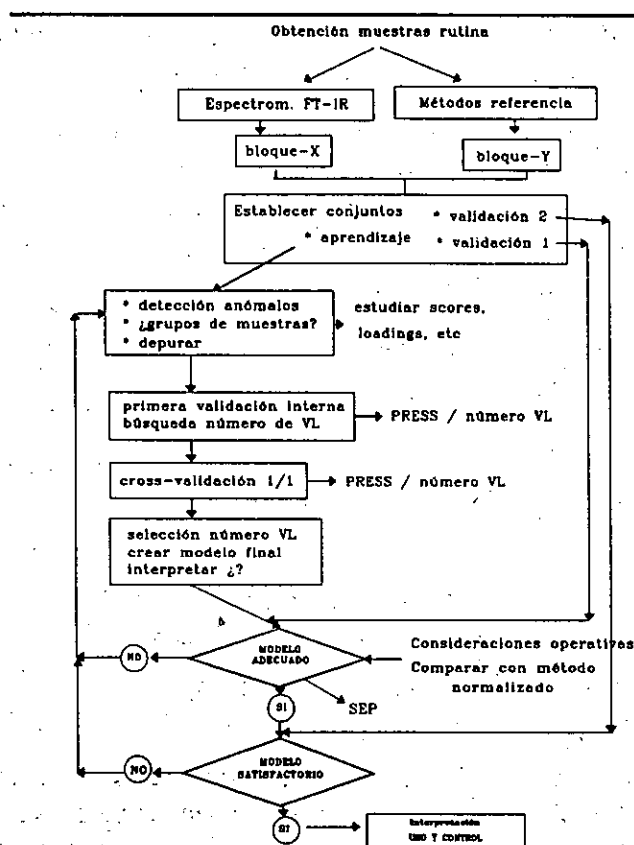


Figura 4: Estrategia de trabajo en PLS

b.- Muestras no representativas:

PLS no puede "ajustarlo todo". Deberá seleccionarse racionalmente y de acuerdo con cada problema particular qué muestras se emplearán en el conjunto de calibración. Ya que normalmente en el control de calidad industrial no es posible establecer una calibración mediante diseño experimental, deberá tomarse el mayor número posible de muestras para abarcar todo el rango de interés. En los casos presentados aquí, limitaciones de software no permiten emplear más de 62 muestras en el conjunto de calibración (250 variables).

c.- Error aleatorio en los espectros:

Este es un foco de incertidumbre que debe controlarse al máximo. Así, desviaciones típicas para el ruido de fondo del orden de 0.005 unidades de absorbancia producen un RMSEP (\approx SEP, error estándar de predicción, si se considera la ausencia de sesgo) del orden del 0.35-0.49%. La solución es, pues, emplear espectros FT-IR que sean el promedio de un determinado número de barridos (consideramos que 6-10 es un

intervalo mínimo adecuado) y vigilar la estabilidad del equipo. En principio, se debería exigir equipos con una precisión inferior a 0.005 u.a. (medidas realizadas en el mismo día/sesión de trabajo), lo cual para equipos FT-IR es factible (ver Capítulo X, epígrafe 2.2.1.).

d.- Error aleatorio en los valores de y:

(Calculados p.e., a partir de un método de referencia). Cuando se añade un 0.5% de error aleatorio a los valores de y, se obtienen errores del orden de 0.1%. Por lo que, a priori, parecería que este fenómeno no es muy influyente. Ciertamente se observa en el trabajo rutinario que PLS tiene unas características operativas tan buenas que logra "reducir" el error de los datos de partida en las y.

Ahora bien, debe reconocerse que, demasiado frecuentemente, el error en los métodos de referencia no es tan bajo como un 0.5%. Este problema, que se ha encontrado muy acentuado en este trabajo, también ha sido comentado por algunos autores (p.e. KELLY y CALLIS, 1990; ANDRADE et al, 1995a) si bien se echa a faltar en muchos otros trabajos. El tema se comenta con mayor detalle en el Capítulo X, epígrafe 3, aunque aquí debe incidirse en un tópico muy relacionado.

¿Hasta qué punto este tipo de errores pueden afectar la capacidad predictiva de los modelos de PLS?

Es claro, que la solución dependerá de muchos factores pero lo que sí se puede dar es el límite superior de propagación del error (MARTENS y NAES, 1989) (si se admite que no hay sesgo importante, el RMSEP de Martens se puede sustituir por el SEP de uso más común).

La incertidumbre en el valor de \bar{y} debido al error aleatorio en el método de referencia ($\sigma_{j,ref}$) en las n muestras empleadas en el conjunto de calibración es

$$\sigma(\bar{y}) = \sigma_{j,ref} / \sqrt{n} .$$

Tal incertidumbre en el valor de y (valor medio de las y)

contaminará cualquier predicción \hat{y}_{ij} . Por tanto, el nivel de ruido en el método de referencia debe ser, al menos, tan pequeño que permita que el error promedio de predicción (SEP) tenga el valor adecuado (necesario) en las predicciones.

[ec.16]
$$\sigma_{j,ref} < < SEP_j / \sqrt{n}$$

Despejando de la ec.16, puede analizarse qué sucede en algunos casos abordados en los Capítulos X y XI. Se conoce $\sigma_{j,ref}$ y se calcularán los límites inferiores para el SEP. De alguna forma, se puede hablar de un "error de fondo" del cual no se podrá bajar en las predicciones.

- 1.- MON: desviación típica ASTM= 0.35
muestras de calibración, n=60 SEP > > 0.05
- 2.- RON: desviación típica ASTM= 0.35
muestras de calibración, n=20 SEP > > 0.08
- 3.- %AROMATICOS (en querosenos)
desviación típica ASTM= 1.35 (deducida de la Reproducibilidad)
muestras de calibración, n=17 SEP > > 0.33

En los casos 1 y 2, no es descabellado (de acuerdo con la experiencia en el tema) aceptar que el SEP debido al error en las y, es del orden de 0.1 números de octano. Lo cual después se verá que tiene sus repercusiones.

Además, ¿cómo asegurar que en los datos de las y empleadas en el conjunto de validación no hay errores groseros? Simplemente, no se puede. La única "solución" es analizar qué ha podido suceder en el caso de las discrepancias más groseras.

En PLS, el intervalo de confianza asociado a los valores predichos, que se muestra en las tablas del Capítulo X es de gran ayuda puesto que intervalos pequeños revelan que las muestras desconocidas guardan bastante similitud con las existentes en el grupo de calibración (VELTKAMP y GENTRY, 1988). Si el intervalo es amplio (cualitativamente), la muestra es diferente a las estudiadas.

De esta forma, si se observa un error grosero pero el intervalo de confianza asociado es bajo y no hay otras causas asignables, puede pensarse en un error en el dato del método de referencia.

4.1.- Precisión: repetibilidad y reproducibilidad

Si el SEP mide la diferencia promedio (o intervalo de confianza de los valores predichos), los valores típicos de precisión hay que establecerlos como tradicionalmente se hacía; es decir, como la desviación típica de una serie de medidas. En los casos aquí abordados, se ha optado por hablar de "precisión global". Con este término se quiere indicar que los valores que se presentan son precisiones de metodología, incluyéndose en ellos precisión del equipo de FT-IR, de los cálculos estadísticos y otros errores típicos de redondeo, errores aleatorios, etc.

De todas formas, tampoco este tema está exento de una cierta polémica ya que, como se ha hecho notar recientemente (GARRIGUES et al, 1995) existe un desajuste entre lo que IUPAC considera valores de precisión y lo que establece ASTM para sus métodos de ensayo. La IUPAC toma como valores de precisión las desviaciones típicas

(tanto en repetibilidad (r) como reproducibilidad (R)). Por su lado, ASTM habla de rangos o intervalos de confianza. No es difícil la interconversión, pero debe recordarse a la hora de establecer comparaciones.

En el Capítulo X, esto no tiene mayor influencia aunque sí se aborda en el Capítulo XI, donde -de hecho- se dan las soluciones según ambos criterios.

Cabe esperar que los valores de precisión (r y R) sean mucho mejores mediante la metodología FT-IR-PLS que en los métodos de referencia. No obstante, se puede hacer una reflexión que hasta el momento no se había encontrado en los trabajos consultados. ¿Cómo se ven influenciados los parámetros de precisión al emplear distintas aproximaciones de regresión?

Es bien sabido que se puede emplear un método de análisis aunque tenga sesgo (si este es conocido) siempre y cuando sea preciso. La cuestión es evaluar hasta qué punto se ve afectada la precisión en la predicción ante pequeñas diferencias espectrales producidas en la misma muestra ya sea a corto o largo plazo. Estudiar en primera aproximación este efecto es uno de los objetivos del Capítulo XI.

Es, pues, mi opinión que además de los valores de SEP que se muestran rutinariamente, se aporten también los de r y R ya que son parámetros que permiten ampliar el conocimiento de la bondad del método multivariante empleado.

5.- OTROS METODOS DE REGRESION

No se pretende hacer una recopilación exhaustiva de los diferentes métodos o variantes de calibración. Pero sí presentar otras opciones que pueden resultar interesantes de cara al futuro.

En cuanto al desarrollo de la idea PLS, se está trabajando en PLS de tipo no lineal (WOLD et al, 1989); extendiendo PLS a matrices tridimensionales (en general matrices n -dimensionales) (WOLD et al, 1987), combinando la estadística de tipo no paramétrico (algoritmos kernel) con PLS, en lo que se ha dado en llamar PLS-Kernel (LINDGREN et al, 1993; RÄNNAR et al, 1994) o estudiando nuevos algoritmos de PLS que permitan selección iterativa de variables (LINDGREN et al, 1994).

También recientemente, se están introduciendo las calibraciones mediante redes neuronales, las cuales presentan un futuro interesante especialmente por sus características totalmente empíricas y porque no asumen ningún modelo de entrada. El principal inconveniente es que el proceso de entrenamiento es realmente laborioso y difícil (GEMPERLINE, 1992; DAVIES, 1994; BORGGAARD, 1994; GARCIA ESPESO y FANDIÑO, 1994).

Se han hecho esfuerzos también por aplicar métodos robustos (ROUSSEEUW y LEROY, 1987; PHILLIPS y EYRING, 1983; BURNS et al, 1986; WOLTERS y KATEMAN, 1989) así como búsqueda de métodos que permitan mejorar la capacidad de regresión en diferentes situaciones como, por ejemplo, no linealidad en datos de infrarrojo cercano (OMAN et al, 1993) o datos discretos -categóricos- (LIANG et al, 1992). Sarabia (SARABIA, 1993) hace una presentación de un algoritmo de regresión no lineal (basado en no suponer distribuciones previas de errores) denominado ACE (Alternating Conditioning Expectation). Ridge Regression (DRAPER y SMITH, 1981) ha sido una solución bastante empleada en la cual se sesga el modelo de regresión mediante un parámetro (k) que multiplica a los autovectores para "aproximarlos" a los datos.

Muy recientemente (Julio, 1995), en el Congreso de Quimiometría de Praga (Chemometrics '95) se trató bastante el tema de la regresión. Ildiko (ILDIKO, 1995) presentó una nueva opción de regresión denominada BRISC (Biased Regression Imposing Smooth Coefficients), quizá su principal inconveniente es que las variables deben seguir un orden secuencial y si se cambia el orden inicial, cambian los resultados. BRISC está especialmente pensado para datos espectroscópicos.

Todeschini (TODESCHINI et al, 1995) incidió y amplió la idea de los algoritmos genéticos que también había discutido en el Curso sobre métodos de regresión en Burgos, 1993. De todas formas, los trabajos de Todeschini se centran principalmente en las relaciones estructura-actividad y los descriptores más adecuados. Los objetivos que persigue son diferentes a los necesarios aquí.

En el mismo congreso, Geladi (GELADI y MARTENS, 1995) presentaron REMOCOP, un sistema de visualización que permite comparar diferentes modelos de calibración para elegir el más adecuado.

Con todo ello, se puede ver que el tema de la regresión multivariante es un tema en continua expansión y carente de solución definitiva, los presentados son, pues, algunos ejemplos sin descartar el interés de muchos otros trabajos. En esta memoria se ha buscado comparar muy brevemente los tres métodos clásicos (MLR, PCR y PLS) para, a continuación, centrarse en el de elección (PLS) ante el trabajo rutinario.

6.- BIBLIOGRAFIA

ANDRADE, J.M.; MUNIATEGUI, S.; LOPEZ, P.; PRADA, D., (1995a), *Analyst*, 120, 249-253

ANDRADE, J.M.; MUNIATEGUI, S.; LOPEZ, P.; PRADA, D., (1995b), *Chemometrics and Intelligent Laboratory System*, aceptado para publicación definitiva

BERTRAN I GIMFERRER, Q., (1995), Aplicación de la calibración multivariada al análisis industrial de control de calidad por espectrofotometría en UV-VIS, IR Medio e IR Cercano, Memoria de Tesis Doctoral, Departamento de Química Analítica, Universitat Autònoma de Barcelona

BMDP, (1985), *Statistical Software Manual*, University of California Press, (Berkeley, USA)

BORGGAARD, C., (1994), *Spectroscopy Europe*, 6 (3), 21-27

BRERETON, R.G., (1992), *Multivariate Pattern Recognition in Chemometrics*, Elsevier

BURNS, D.H.; CALLIS, J.B.; CHRISTIAN, G.D., (1986), *Anal. Chem.*, 58, 1415-1420

CAULCUTT, R., (1991), *Statistics in Research and Development*, 2nd edit, Chapman and Hall, (London)

DAVIES, A.M.C., (1994), *Spectroscopy Europe*, 6 (5), 28-29

DRAPER, N.; SMITH, H., (1981), *Applied Regression Analysis*, 2nd edit, John Willey and Sons

ERICKSON, L.L.; LYSAGHT, M.J.; CALLIS, J.B., (1992), *Anal. Chem.*, 64, 1155A-1163A

ESBENSEN, K.; SCHÖKOPF, S.; MIDTGAARD, T., (1994), *Multivariate Analysis in Practice*, Edit CAMO (Norway)

FAIGLE, J.F.; POPPI, R.J.; SCARMINIO, I.; BRUNS, P.E., (1991), *J. Chromatography*, 539, 123-132

FASSETT, J.D.; WATTERS, R.L., (1994), Traceability to the Mole: A new initiative by CIPM, en, LITTLEJOHN, D. & THORNURN, D.B., *Reviews on Analytical Chemistry (Euroanalysis VIII)*, Editado por Royal Society of Chemistry, 1994

FAY, M.J.; PROCTOR, A.; HOFFMANN, D.P.; HERCULES, D.M., (1991), *Anal. Chem.*, 63, 1058-1063

GARCIA ESPESO, V.; FANDIÑO, V.L., (1994), *Afinidad*, Tomo LI (454), 403-412

GARRIGUES, S.; ANDRADE, J.M.; DE LA GUARDIA, M.; PRADA, D., (1995), *Anal. Chim. Acta.*, aceptado para publicación definitiva

GELADI, P.; KOWALSKI, B.R., (1986), *Anal. Chim. Acta*, 185, 1-17

GELADI, P., (1988), *J. Chemometrics*, 2, 231-246

GELADI, P.; MARTENS, H., (1995), , REMOCOP, the Regression Model Comparison Plot. An Application to Spectral Data, *Chemometrics '95*, Oral presentation, 3-7 July, 1995

GEMPERLINE, P.J., (1992), *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 15, 115-126

GONZALEZ DOU, F., (1991), Modelos de calibración en la determinación simultánea de mezclas, Memoria de Tesis Doctoral, Departamento de Química Analítica, Universitat Autònoma de Barcelona

HEILMEYER, H., (1943), *Spectrophotometry in Medicine*, Edit. Adam Nilger, (London)

HOTELLING, H., (1933), *J. Educational Psychology*, 24, 417-441 y 489-520

ILDIKO, F., (1995), BRISC (Biassed Regression Imposing Smooth Coefficients), *Chemometrics '95*, Oral presentation, 3-7 July, 1995

JOLLIFFE, I.T., (1982), *Appl. Statist.*, 31, 300-308

JOLLIFFE, I.T., (1986), *Principal Component Analysis*, Springer Verlag

KELLY, J.J.; CALLIS, J.B., (1990), *Anal. Chem.*, 62, 1444-1451

KVALHEIM, O .; KARSTANG, (1989), *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 7, 39-51

LIANG, K.; ZEGER, S.L.; QAQISH, B., (1992), *j.r. Statist. Soc. B.*, 54 (1), 3-40

LINDGREN, F.; GELADI, P.; WOLD, S., (1993), *J. Chemometrics*, 7, 45-59

LINDGREN, F.; GELADI, P.; RÄNNAR, S.; WOLD, S., (1994), *J. Chemometrics*,

8, 349-363

LORBER, A.; WANGEN, D.E.; KOWALSKI, B.R., (1987), *J. Chemometrics*, 1, 19-31

MANNE, R., (1987), *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2, 187-197

MARTENS, H.; KARSTANG, T.; NAES, T., (1987), *J. Chemometrics*, 1, 201-219

MARTENS, H.; NAES, T., (1989), *Multivariate Calibration*, John Willey & Sons

NAES, T., (1987), *J. Chemometrics*, 1, 121-134

OMAN, S.D.; NAES, T.; ZUBE, A., (1993), *J. Chemometrics*, 7, 195-212

OSTEN, D.W., (1988), *J. Chemometrics*, 2, 39-48

PHILLIPS, G.R.; EYRING, E.M., (1983), *Anal. Chem.*, 55, 1134-1138

RÄNNAR, S.; LINDGREN, F.; GELADI, P.; WOLD, S., (1994), *J. Chemometrics*, 8, 111-125

ROUSSEEUW, P.J.; LEROY, A.M., (1987), *Robust Regression and Outlier Detection*, John Willey and Sons

SARABIA, L., (1993), *Modelos de regresión en Quimiometría*, Curso de Quimiometría (Programa Eurochemometrics), Burgos (España), 2 al 4 de Noviembre, 1993

SARABIA, L.; ORTIZ, M.C., (1994), *Análisis por Componentes principales y Ccorrespondencias*, en CELA, R., (Edit), *Avances prácticos en Quimiometría*, Edit. Universidad de Santiago de Compostela

SNEDECOR, G.W.; COCHRAN, W.G., (1971), *Métodos estadísticos*, 2 edic, Edit. CECSA (México)

SUTTER, J.M.; KALIVAS, J.M.; LANG, P.M., (1992), *J. Chemometrics*, 6, 217-225

TODESCHINI, R., (1995), *Modeling and prediction of molecular properties. Theory of Grid-Weighted Holistic Invariant Molecular (G-WHIM) Descriptors*, *Chemometrics '95*, Oral presentation, 3-7 July, 1995

VELTKAMP, D., GENTRY, D., (1988), PLS-Modeling: User's Manual, Center for Process Analytical Chemistry, University of Washington (Seattle, Washington)

WAKELING, I.; MORRIS, J.J., (1993), J. Chemometrics, 7, 291-304

WOLD, H., (1975), Soft Modeling by Latent Variables; the Non-linear Iterative Partial Least Squares Approach, en, GANI, J., Papers in Honour of M.S. Bartlett: Perspectives in Probability and Statistics, Academic Press (London)

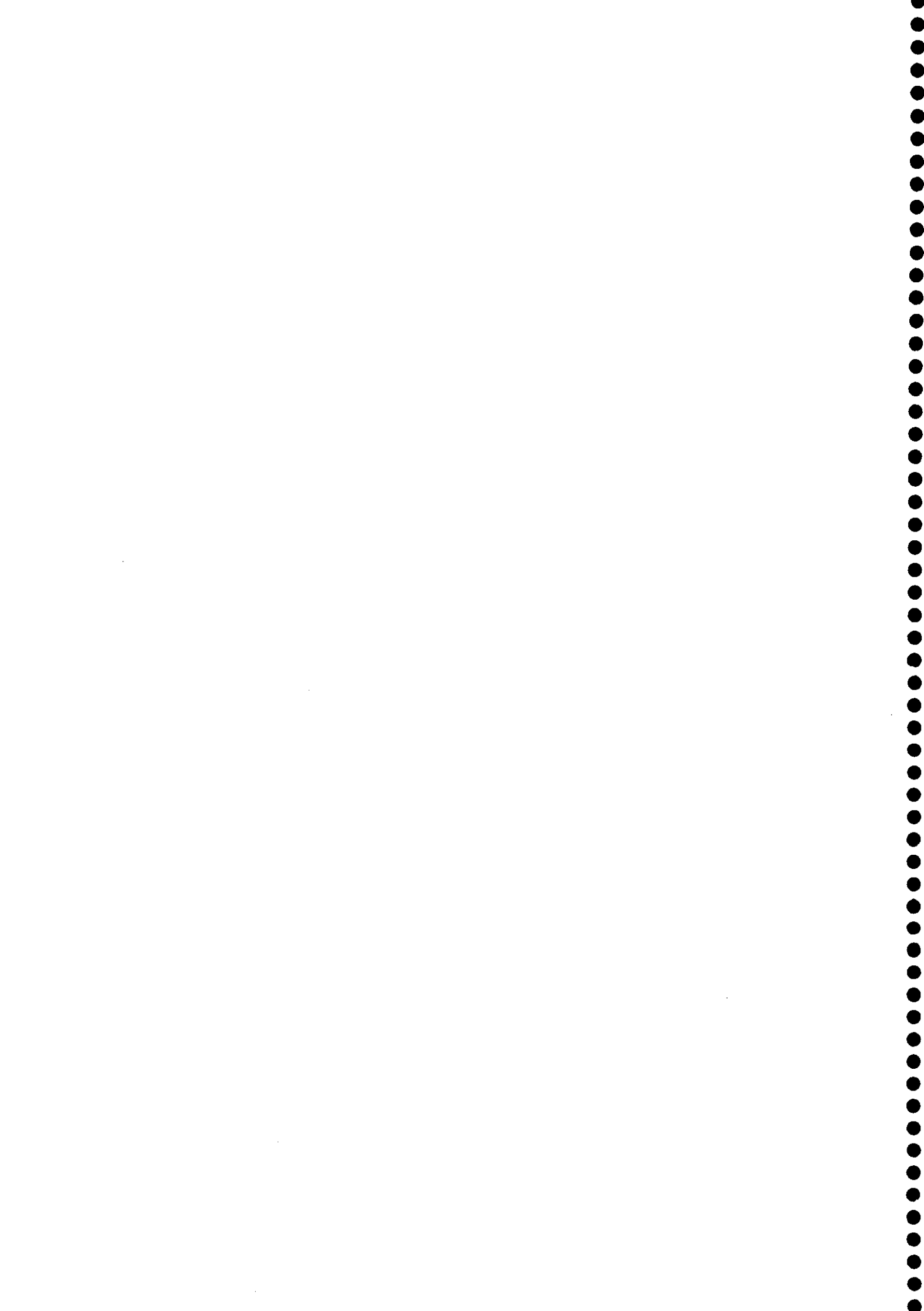
WOLD, S.; GELADI, P.; ESBENSEN, K.; ÖHMAN, J., (1987), J. Chemometrics, 1, 49-56

WOLD, S.; KETTANEH-WOLD, N.; SKAGERBERG, B., (1989), Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 7, 53-65

WOLTERS, R.; KATEMAN, G., (1989), J. Chemometrics, 3, 329-342

***X.- PREDICCION DE PROPIEDADES ANTIDETONANTES DE
NAFTAS DE AUTOMOCION SIN ADITIVAR MEDIANTE
ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL Y PLS (FT-MIR-PLS)***

- 1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y REVISION DE SOLUCIONES*
- 2.- SISTEMA EXPERIMENTAL EMPLEADO EN ESTA MEMORIA*
- 3.- CONSIDERACIONES PREVIAS RESPECTO A ERRORES*
- 4.- ESTUDIO PRELIMINAR: NAFTAS DE FCC Y PLATFORMADAS*
- 5.- MODELIZACION DE NAFTAS DE TIPO FCC*
- 6.- MODELIZACION DE NAFTAS DE TIPO PLATFORMADO*
- 7.- CONCLUSIONES*
- 8.- BIBLIOGRAFIA*



1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Algunos productos del refino son bien conocidos a nivel popular. Por este motivo y, a pesar del complicado entramado comercial que existe en España en la producción y comercio de carburantes, el consumidor tiende a identificar marca comercial con calidad.

La gama de productos carburantes donde hoy en día presenta mayor competencia el mercado es la de las gasolinas.

En este tipo de productos, existen varias características de calidad, pero sin duda es el índice (o número) de octanos (N.O.) la más conocida a nivel popular y la que más define la calidad del producto (y precio) a nivel comercial. El índice o número de octanos de una gasolina se define como un índice que mide su poder antidetonante. Es fundamental para el buen rendimiento y conservación del motor del automóvil que la gasolina no detone antes del momento en el que debe hacerlo. Si las características de octanaje fuesen bajas, la gasolina detonaría por el simple efecto de la presión de los pistones antes de la descarga de la chispa de la bujía.

Los índices de octano son, pues, los grandes parámetros a controlar en la producción rutinaria de las gasolinas. Para establecer su escala se han tomado, arbitrariamente, dos compuestos de referencia, el isooctano (2,2,4-trimetil pentano, de N.O.=100) y el n-heptano (N.O.=0). Así, por definición, una gasolina de N.O.=97 tendrá un poder antidetonante análogo a una mezcla compuesta por un 97% de isooctano y un 3% de n-heptano. Existen dos escalas de N.O., el RON (Research Octane Number), que representa el comportamiento del motor en carretera (600 r.p.m.) y el MON (Motor Octane Number), que representa el comportamiento en ciudad (900 r.p.m.). Empíricamente, se sabe que el RON se sitúa entre 10.5 y 11 unidades por encima del MON.

En los EEUU suele ser más empleado el término PON (Pump Octane Number) y que resulta ser la media aritmética de los dos anteriores. Este mismo término puede recibir el nombre de AKI (Antiknocking Index) (OBERRAUCH et al, 1990).

No todas las gasolinas (naftas) cumplen las características deseadas según se obtienen en las unidades productivas, de ahí que se desarrollase el proceso conocido como "blending". Esencialmente, tiene como misión principal combinar diferentes líneas de producto pre-comercial (naftas) (previo conocimiento de los valores de RON y MON) para obtener una mezcla final que sí sea adecuada para comercializar (gasolina). De nuevo, tras el proceso de blending, deben analizarse RON y MON. Si el producto aún no cumple especificaciones, una etapa que aún se realiza hoy en día (pero que tiende a ser modificada) consiste en añadir un aditivo antidetonante tipo tetraetilo de plomo y/o tetrametilo de plomo. Este tipo de compuestos incluso en concentraciones bajas (0,4 g/L) producen grandes aumentos en la capacidad antidetonante de las mezclas. Sustitutivos del plomo por razones ambientales son (en España) el MTBE (metil-terc-butil éter) y/o el

ETBE (etil-terc-butil éter).

Tras las adiciones de aditivos antidetonantes, deben medirse de nuevo RON y MON.

De esta breve reseña, se obtiene la conclusión de que la medida de RON y MON es una operación fundamental desde el punto de vista de la calidad de las gasolinas y de las relaciones comerciales. Inmersos en un programa de Calidad en el Laboratorio, deberá plantearse, por tanto, cuál es la situación de las analíticas correspondientes.

Los protocolos analíticos estándar que se emplean en prácticamente todos los niveles relacionados con la industria petrolífera son el ASTM D2699, para el RON (ASTM D2699, 1995) y el ASTM D2700, para el MON (ASTM D2700, 1995).

Un breve análisis de los mismos revela hasta qué punto tales métodos dejan mucho que desear en cuanto a benevolencia analítica (precisión, repetibilidad y reproducibilidad, sencillez de operación, etc.). A continuación se recogen algunos de los puntos conflictivos de ambas metodologías:

- ▶ Costo de los equipos muy alto; sólo hay una casa comercial que suministre motores normalizados ASTM-CFR (cada laboratorio necesita un mínimo de dos)
- ▶ Se trata de sistemas mecánicos, motores, por lo que la precisión será siempre un punto conflictivo
- ▶ Obtener buenos resultados depende de muchos factores, entre ellos:
 - Analista y su grado de experiencia
 - Condiciones ambientales:
 - * Temperatura
 - * Presión
 - * Humedad
 - Tiempo transcurrido desde la última revisión del motor
 - Tiempo que ha funcionado el motor en la presente sesión de medidas
 - Urgencia con la que se necesitan los resultados (presión psicológica)
- ▶ Las paradas por mantenimiento y limpieza son frecuentes y duran varias horas
- ▶ Los repuestos son caros y se tienen demoras en su recepción. Se necesita personal altamente especializado para las reparaciones
- ▶ Los motores necesitan un mínimo de dos mezclas de 500 mL de patrones para su estandarización antes de cada serie de medidas
- ▶ Se necesita un mínimo de 500 mL de muestra
- ▶ El tiempo mínimo que se tarda en obtener el resultado es de 30-40 min/muestra
- ▶ Los motores tienen altos niveles de ruido, producen vapores y gases y resulta difícil trabajar con ellos

Como se puede ver, no es posible afirmar que los métodos ASTM sean representativos de lo que se considera actualmente un buen método de análisis. En un epígrafe posterior se discutirá acerca de los niveles de precisión que se afrontan y los

problemas que éstos traen consigo. Tan sólo adelantar que el error es proporcional a la magnitud de la medida.

Consecuentemente, se hace necesario buscar alguna alternativa que permita afrontar el análisis rutinario de RON y MON sin necesidad de acudir al proceso de uso de los motores. Las alternativas que se encuentren no se podrán aplicar a la certificación de la muestra del producto final salvo que:

- a.- La relación contractual así lo permita
- b.- Se deje libre elección de método de análisis al laboratorio y éste contraste la alternativa con los métodos ASTM

Aunque la primera vía no es sencilla en la actualidad para el problema que aquí se aborda, puede aceptarse un cierto optimismo en cuanto a la segunda opción ya que desde hace unos años se observa que ASTM está introduciendo gran cantidad de metodologías basadas en el análisis instrumental como alternativas a métodos clásicos si bien éstos últimos son los aplicables en caso de litigio.

El único intento recogido por ASTM para permitir un análisis de RON y MON automatizado en la línea de producción no es muy satisfactorio ya que combina un equipo motor estándar con una toma de muestras por etapas y posterior mezclado (ASTM D2885, 1995). Se trata de un juego de válvulas que mediante un "by-pass" transfiere porciones del producto que circula por la línea a un depósito que alimenta un motor colocado en las cercanías.

También debe recordarse aquí la necesidad que la industria tiene en cuanto a encontrar métodos de medida que le permitan obviar protocolos con características análogas a las descritas. Así como lograr mejores niveles de rapidez, seguridad, higiene y productividad (ANDRADE et al, 1995).

1.2.- BREVE DESCRIPCION DE LAS NAFTAS ESTUDIADAS

Antes de proseguir con este capítulo, y dado que ello redundará en la mejor interpretación de los datos que se exponen, se aborda una brevísima descripción de los dos tipos de naftas (etapa previa a la denominación de gasolinas; de aquí en adelante, se empleará sólo el término "gasolinas") que se consideran en los diversos estudios. Ambos se corresponden con dos procesos industriales muy empleados en el mundo del refino. Son los procesos de Reformado Catalítico (Platformado o Platforming) y el Cracking Catalítico en Lecho Fluido (FCC).

1.2.1.- Gasolinas de las unidades de reformado catalítico

La carga a las unidades de Platformado está constituida por naftas procedentes de las

unidades de destilación atmosférica de crudo. Las naftas de carga contienen, típicamente, parafinas desde C_6 a C_{11} , naftenos (anillos saturados) y aromáticos (uno y/o dos anillos). El propósito de las plantas de reformado es producir aromáticos a partir de los naftenos y parafinas bien para su uso como gasolinas comerciales de automoción (debido a su alto octanaje) bien como fuente de compuestos específicos. Para las aplicaciones de las gasolinas de automoción, la nafta de carga contiene todo el rango de C_6 a C_{11} .

Las naftas varían mucho según el crudo de procedencia, motivo por el cual también varía mucho su comportamiento ante la facilidad de reformado. Tal facilidad será función de su contenido en parafinas, aromáticos y naftenos. Los aromáticos atraviesan la unidad sin sufrir cambios; los naftenos reaccionan rápidamente y de forma eficiente hacia formas aromáticas. Las parafinas son los compuestos más difíciles de convertir e incluso en las condiciones de operación más severas sólo una pequeña parte pasan a aromáticos (bajo rendimiento y lentitud de reacción).

Dificultades inherentes a reacciones de cracking, hidrocracking, deciclación, etc. impiden someter la unidad a condiciones muy severas para forzar las parafinas como se podría pensar en primera aproximación.

Los diferentes puntos activos del catalizador favorecen algunas de las reacciones deseadas (ciclación, desmetilación, etc.) pero también pueden conducir a otras no productivas (desalquilación). Debe también recordarse que como todo catalizador, el de la planta se va envenenando hasta un punto en que es necesaria su regeneración.

1.2.2.- Gasolinas de las unidades de cracking por fluido catalítico

Si la base del Platformado es la unificación, la de FCC es la contraria. Partiendo de productos pesados (p.e., gas oil pesado de las unidades de coquización o de las de destilación atmosférica o vacío) se busca la obtención de productos más ligeros (gases, naftas ligeras y pesadas). Para ello, se usa una tecnología muy diferente a la de platformado.

En FCC, la corriente de alimentación se precalienta y se mezcla íntimamente con un sólido en fase pulverulenta a altas temperaturas (el sólido se comporta como un fluido y actúa como catalizador). En estas unidades, la producción de gases y naftas son entradas en otros segmentos de producción. El problema es que las gasolinas que se obtienen en esta unidad suelen estar acompañadas de cortes más ligeros (las naftas) que perjudican sus características.

Las gasolinas obtenidas a partir de este proceso tienen un aspecto físico, olor y comportamiento en cuanto a octanajes totalmente diferentes a las de platformado. Su octanaje es menor tanto en RON como en MON.

1.3.- SOLUCIONES EXISTENTES EN LA BIBLIOGRAFIA

Desde luego, la inadecuación y falta de confianza en los métodos ASTM para la determinación de RON y MON y la importancia económica que se deriva los dos parámetros, justifica plenamente los esfuerzos que se hacen para buscar vías alternativas y es un campo de trabajo en plena vitalidad en las industrias petrolíferas para mejorar la calidad de los resultados.

En cuanto a qué soluciones se han propuesto para evitar la realización de los protocolos D2699 y D2700 descritos por ASTM, a la vista de los resultados de la investigación bibliográfica, se puede hacer una división en dos grandes bloques. Por una parte métodos con aplicabilidad en la industria refinera y métodos que están lejos de ser aplicables. Por motivos de simplicidad de exposición, también se incluyen en "no aplicables" aquellos que necesitan un tiempo de análisis muy alto. Típicamente la cromatografía requiere tiempos de análisis de una hora por muestra con lo que de nuevo se encuentra uno de los problemas de los métodos ASTM. La exposición se comenzará por los segundos.

1.3.1.- Métodos de aplicación dudosa en la industria

Sin perjuicio de que en un futuro estos procedimientos puedan ser aplicados, hay unas técnicas que por su complejidad de operación, equipamiento muy sensible, necesidad de personal altamente especializado, complicaciones inherentes a las técnicas (especialmente al hacer referencia a técnicas híbridas) y otras consideraciones como costo y necesidad de compra de equipamiento específico y caro (difícil de amortizar si sólo se dedica a estos propósitos) permite decir que algunas analíticas propuestas por diferentes investigadores no son aplicables en los laboratorios industriales actuales.

La revisión se centra en la predicción de RON y MON pero no se excluyen otras propiedades de las gasolinas ya que las metodologías son fácilmente extensibles a las primeras. Podrá observarse que el número de opciones aplicadas es bajo.

1.3.1.1.- Subdescriptores gráficos

Oberrauch (OBERRAUCH et al, 1990) ha desarrollado técnicas basadas en los llamados "subdescriptores gráficos" o conjunto de los subdescriptores gráficos de conteo (SCS). Los autores se basan en la representación del esqueleto carbonado de una molécula orgánica, una numeración especial basada en un conjunto de reglas de conteo y conversión a una forma susceptible de comparación llamada forma canónica. A cada forma canónica de una sustancia conocida se le asigna un valor de N.O. conocido experimentalmente. A continuación se realiza una regresión multivariante tipo PLS para obtener el modelo óptimo. El principal inconveniente del trabajo es que no presenta un seguimiento de estos valores ni de la técnica en el ambiente industrial.

En la misma línea ha trabajado Hansen (HANSEN y JURS, 1987) si bien, aplicándolos a la predicción de puntos de ebullición de olefinas.

1.3.1.2.- Espectroscopía RMN

Mühl (MÜLH et al, 1982) aplica estudios de RMN de carbono para caracterizar las fracciones medias de destilados de petróleo y determinar los contenidos totales de aromáticos y olefinas mediante cuantificación y relación de las señales de RMN con otras características (punto de ebullición, estructura, etc.). Aunque esos son parámetros de calidad de la gasolina, no aborda el RON ni el MON.

Por su parte, Kvalheim (KVALHEIM et al, 1985) combina la regresión por componentes principales con el estudio RMN de fracciones medias (naftas). Aplica un análisis por componentes principales supervisado (SIMCA) para estudiar procesos físicos, geológicos y de comunicación entre pozos petrolíferos. Prefiere trabajar con estructuras carbonadas más que con componentes individuales.

Caswell (CASWELL et al, 1989) recurre al acoplamiento de cromatografía líquida y RMN de protón y regresión múltiple para determinar varias propiedades físicas en destilados medios. Realiza un estudio muy completo ya que toma en consideración hasta 17 propiedades diferentes. Opta por no aplicarlo a RON y MON.

1.3.1.3.- Espectrometría de Masas

Lohninger (LOHNINGER y VARMUZA, 1987) emplea la espectroscopía de masas combinada con la cromatografía de gases con las técnicas de reconocimiento de modelos (SIMCA y KNN) para estimar la pertenencia de un nuevo compuesto a determinadas clases de hidrocarburos, especialmente alcanos y policíclicos aromáticos.

Algo similar aplica Tsao (TSAO y VOORHEES, 1984) para identificar la existencia de gasolinas en aerosoles provenientes de combustión. Estudio que, posteriormente, parece tener relación con métodos de análisis de RON y MON basados en técnicas de enfriamiento de llama (citado en ZETTER Y POLITZER, 1993).

Allen (ALLEN et al, 1985) combina la espectrometría de masas con la cromatografía líquida para determinar diversos tipos de hidrocarburos en fracciones de petróleo.

1.3.1.4.- Cromatografía

Hasenoeuhl (HASENOEHRL et al, 1992a; HASENOEHRL et al, 1992b) combina cromatografía gaseosa y espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier (FT-IR) y análisis por componentes principales (PCA) para desarrollar un sistema experto de identificación de sustancias por sus espectros. Buscan aplicaciones on-line para reconocer grupos funcionales tales como ácidos carboxílicos, cetonas, alcoholes y aldehídos

(posibles aditivos antidetonantes).

Luke (LUKE y RAY, 1984) propone un método cromatográfico para la determinación de aditivos antidetonantes en gasolinas (MTBE, alcoholes y éteres). El tiempo de análisis es 25 min/muestra.

Vogh (VOGH y THOMSON, 1981) emplea cromatografía líquida para separar distintas clases de hidrocarburos en fracciones petrolíferas de puntos de ebullición altos y corrientes líquidas que alimentan las unidades de coque. En su opinión, el método es aplicable de forma rutinaria. Aunque parece prometedor, no lo aplica a RON ni MON.

Protic-Lovasic (PROTIC-LOVASIC et al, 1990) ha determinado los N.O. de gasolinas reformadas mediante la aplicación de cromatografía gaseosa de alta resolución, agrupación de compuestos conocidos en grupos definidos y regresión múltiple paso a paso. Obtienen diferencias entre los valores ASTM y los cromatográficos inferiores a 0.8 N.O. No presentan seguimiento en la planta de producción.

Crawford (CRAWFORD y HELLMUTH, 1990) incide en la cromatografía. En este caso, emplean cromatografía de gases con columna capilar en distintas líneas de producto y aplican regresión sobre componentes principales. Sobre un conjunto de 13 muestras de producción obtienen errores de 0.48 N.O. (en RON) y de 0.35 N.O. (en MON).

Como se deduce de esta breve revisión, los métodos son variados pero se encuentran verdaderos problemas a la hora de acudir a la predicción rutinaria de las propiedades físico químicas de las gasolinas. Destacar que la única vía de uso rutinario en la industria sería la cromatografía aunque se le pueden asignar tres grandes objeciones:

- 1.- Lentitud de operación (en torno a una hora/muestra)
- 2.- Dificil sino imposible asignación de picos (hay hasta 175 componentes conocidos en las gasolinas, y se estima que pueden llegar a 500 los compuestos presentes) (PROTIC-LOVASIC et al, 1990).
- 3.- Equipamiento caro cuando se trata de técnicas híbridas

Lo que sí resulta claro es la implicación de la quimiometría, especialmente la regresión multivariante en cualquiera de sus formas. Esto está en total acuerdo con las líneas de trabajo de otras áreas tan dispares de la Química Analítica como pueden ser determinación de componentes de la carne (WORKMAN Y ANDREN, 1993) o componentes de la leche (en un trabajo, ya clásico de ROBERT et al, 1987).

1.3.2.- Métodos de aplicación: espectroscopía vibracional

Frente a las técnicas anteriores, las espectroscópicas "clásicas" presentan la ventaja

de ser más rápidas, cómodas, de equipos más sencillos y conocidos y producir datos fácilmente digitalizables para posterior introducción en los programas de estadística. También son de sencilla automatización. Recuérdese que los análisis cuantitativos espectrofotométricos están basados en una ley bien conocida, la de Lambert-Beer-Bouguer que se ha aplicado desde hace años incluso desde el punto de vista de la calibración multivariante (MARIS et al, 1983; HAALAND et al, 1985).

La espectroscopía clásica (p.e. de infrarrojos) presenta la ventaja adicional de su bajo costo inicial y facilidad de mantenimiento.

La espectroscopía ultravioleta no parece la más adecuada ya que las gasolinas platformadas tienen un color suavemente verdoso; las de FCC, amarillo y las naftas son incoloras. Bien es cierto que el método ASTM D1319 emplea la radiación ultravioleta para diferenciar los contenidos en aromáticos y olefinas cuando ambas se unen a un colorante fluorescente bajo la radiación UV (ASTM D1319, 1995).

Cuando se habla de estudiar compuestos orgánicos mediante espectroscopía, hay una técnica que surge inmediatamente: la infrarroja (vibracional). Ahora bien, ¿qué zona seleccionar?

En general, si se desea implantar mediciones on-line se recomienda el trabajo con la zona cercana o lejana del infrarrojo (NIR, FIR respectivamente) acoplada a sensores con fibras ópticas debido al mayor desarrollo de la instrumentación comercial. Ahora bien, la ventaja competitiva del NIR/FIR se mantiene sólo cuando se quieren emplear líneas de lectura de más de 5 m de longitud de fibra ya que muy recientemente se han comercializado fibras ópticas también para la zona media (SMITH y MAY, 1992; SPECTRA-TECH, 1994; SADEGHI-JORABCHI et al, 1994).

Si lo que se desea es aumentar la productividad y calidad en el laboratorio, reducir los costos y reducir el tiempo de amortización, el trabajo con la zona media resulta más interesante. Ahora bien, sorprendentemente, no se ha encontrado bibliografía que trabaje en la zona media con excepción de dos casos:

a.- Rashid (RASHID et al, 1989), que realiza un estudio de relaciones entre bandas aromáticas y parafínicas para luego establecer una regresión entre esas relaciones y los índices de octano.

b.- Ichikawa (ICHIKAWA et al, 1992) que emplea la zona media acoplada a la cromatografía gaseosa para predecir números de octano previa clasificación de las muestras.

Toda las citas hacen referencia a la zona NIR (FIR), probablemente porque las fibras ópticas en la zona media -MIR- no se habían desarrollado lo suficiente. Tan sólo destacar que el principal problema al trabajar con sensores on-line es evitar la formación de

burbujas y micro-burbujas en la zona de la celda así como el control de la temperatura y presión del líquido que se está midiendo.

Honigs (HONIGS et al, 1985) realizó un trabajo pionero y clásico en el cual determinaba calor de formación, peso molecular promedio y número de grupos metilo por molécula aplicando NIR y regresión lineal múltiple. Lograba buenas correlaciones pero encontró que algunas propiedades físicas no podían ser determinadas por NIR.

Kelly en dos trabajos excelentes (KELLY et al, 1989; KELLY y CALLIS, 1990), presenta gran parte de la fundamentación práctica del método de trabajo NIR-PLS. En el primero de ellos, centra su estudio en la determinación de RON, MON y PON. Obtiene errores medios del orden de 0.3 a 0.4 N.O. en el estudio de gasolinas sin plomo mediante MLR paso a paso y PLS.

En el segundo trabajo amplía los estudios de propiedades físico-químicas y aplica también la zona FIR. También estudian si trabajar con el espectro directo, primera o segunda derivada. No encuentran diferencias significativas y concluyen que las técnicas estadísticas son lo suficientemente potentes como para trabajar directamente con el espectro obtenido.

Estos autores plantean un problema fundamental al que volveremos más tarde: el hecho de que el error asociado a las normas ASTM (de referencia) es demasiado grande.

Quizá la mayor objeción que cabe hacer a ambos estudios es la falta de seguimiento en las condiciones de producción.

Estudios también en la zona NIR fueron realizados por Parisi (PARISI et al, 1990). Los errores alcanzados son similares a los anteriores de Kelly et al. Presenta un breve estudio de la producción.

Descales (DESCALES et al, 1989) prosigue con gasolinas sin plomo para poner de manifiesto la excelente precisión de la espectroscopía frente a los métodos ASTM. Extiende el método a los supercarburantes (N.O. > 100).

DiFoggio (DIFOGGIO et al, 1993) confirma los estudios NIR de RON y MON y plantea su excelente adecuación al control rutinario de una planta de producción.

Zetter (ZETTER y POLITZER, 1993) realza la bondad de los resultados predichos por NIR-PLS en cuanto a precisión, rapidez y facilidad de uso, entre otras ventajas.

Zhaohui (ZHAOHUI y XINLU, 1992) realiza aplicaciones de los estudios NIR a otras propiedades de las gasolinas, especialmente curvas de destilación.

Diehl (DIEHL et al, 1992) estudia aditivos antidetonantes tipo compuestos

oxigenados; concretamente, se centra en los éteres y alcoholes.

1.3.3.- Espectroscopía infrarroja media

Tradicionalmente, esta ha sido la espectroscopía relacionada con el análisis estructural de los compuestos orgánicos. Por este motivo sorprende que, como se ha indicado antes, los intentos de predicción de características físico-químicas de compuestos orgánicos sean mínimos.

En este sentido, Garrigues (GARRIGUES, 1994) realiza una revisión bibliográfica mediante bases de datos al inicio de su Tesis Doctoral en la cual pone de manifiesto la carencia de trabajos en el campo de la cuantificación en la zona infrarroja media. Este autor pertenece a un grupo español de importancia reconocida en esta temática. Centrándonos sólo en trabajos relacionados con la petroquímica, pueden indicarse los siguientes aportes (zona MIR):

De la Guardia (DE LA GUARDIA et al, 1992) determina y cuantifica uno de los componentes de la gasolina, el o-xileno, mediante acoplamiento FIA-FT-IR. El principal inconveniente es que no extiende las aplicaciones a las gasolinas. Garrigues (GARRIGUES et al, 1992) amplía el estudio anterior a o-xileno, p-xileno y m-xileno empleando un sistema FIA-FT-IR con portador de hexano y micro-celda de flujo; tampoco realiza la extensión a las gasolinas.

Gallignani (GALLIGNANI et al, 1993), del mismo grupo, sí realiza la determinación y cuantificación de benceno en gasolinas comerciales españolas acoplando también FIA-FT-IR (micro-celda de flujo). No se requiere tratamiento de la muestra. Continuando con la línea del estudio de componentes, Gallignani (GALLIGNANI et al, 1994a) compara diversos métodos para la determinación de tolueno en gasolinas y De la Guardia (DE LA GUARDIA et al, 1993) plantea la determinación del antidetonante metil-terc-butil éter (MTBE) en gasolinas comerciales. Cuantifica mediante la primera derivada.

Este grupo amplía posteriormente sus estudios (GALLIGNANI et al, 1994b) a la determinación simultánea de benceno, tolueno y MTBE mediante espectroscopía FT-IR acoplada a un sistema FIA.

De interés para el trabajo en combustibles de automoción y aviación resulta la determinación de trazas de agua en disolventes orgánicos. No obstante, no realizan la aplicación a este tipo de muestras complejas sino que se restringen a algunos disolventes orgánicos (GARRIGUES et al, 1993) aplicando la zona NIR.

A pesar de esta línea importante de trabajos en temas relacionados con las gasolinas, tan sólo se han encontrado dos que determinen RON y MON mediante la zona media del IR. Son los antes mencionados de las relaciones de bandas de Rashid (RASHID et al,

1989) y el acoplamiento IR-CG de Ichikawa (ICHIKAWA et al, 1992).

Por su parte, Mohammed (MOHAMMED y HANKISH, 1985) se centra en el estudio de los hidrocarburos aromáticos en distintas fracciones del petróleo (naftas, querosenos y gas oil). Emplean la zona MIR y toma la tensión $C=C$, $1650-1550\text{ cm}^{-1}$, como pico de cuantificación.

La Tabla I recoge una comparación de las ventajas alternativas de las metodologías NIR y MIR. Se aprecia como, una vez superada la etapa de carencia de fibras ópticas para la zona media, la elección de una u otra zona de trabajo depende de los propósitos del laboratorio. Si se desea realizar una aplicación en línea, los equipos NIR son todavía más robustos y menos sensibles a las condiciones ambientales de la planta (DELGUE, 1993). Si se desea una ampliación de la productividad del laboratorio y una mejor amortización, rapidez de trabajo y sencillez de operación sin realizar gastos adicionales, la solución MIR es la más adecuada ya que es rara la planta industrial química que no dispone de un equipo IR. La complejidad en la interpretación de los espectros MIR puede compensarse con la mayor información que contienen así como en la gran sensibilidad que se alcanza (ANTOON et al, 1977).

Tabla I: Comparación de las técnicas IR más empleadas

	Zona Media (MIR)	Zona Cercana (NIR)
costo	medio (aprox. 4 Mpts)	alto (aprox. 10Mpts)
operación	sencilla	sencilla
preparación muestra	necesaria (aunque no siempre)	no necesaria
sensibilidad	muy alta, picos muy intensos y bien formados	débil, se trabaja con armónicos y sobretonos, bandas anchas y pocos diferenciadas
interpretación	en productos complejos no es sencilla, pero existen buenas bases para entender las estructuras que están presentes	mucho más difícil
equipos	no son muy robustos para la planta aunque se pueden lograr	presentan grandes ventajas competitivas para el trabajo en planta
disponibilidad	frecuente en los laboratorios	no son frecuentes
aplicaciones quimiométricas	bien conocidas; existe un conjunto relativamente amplio de librerías; hay algoritmos de búsqueda contrastados	bien conocidas; no hay librerías disponibles; los algoritmos de búsqueda se supone que funcionan bien

2.- SISTEMA EXPERIMENTAL EMPLEADO EN ESTA MEMORIA

2.1.- INSTRUMENTACION ANALITICA

Dada la falta de estudios exhaustivos para la determinación de RON y MON en gasolinas de automoción empleando la zona MIR combinada con los estudios quimiométricos tipo PLS, se decide realizar el estudio en la zona 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} .

Como se ha ido poniendo de manifiesto, incluso los trabajos que hay en esta zona tienen un defecto fundamental desde el punto de vista del control de calidad industrial. Este reside en el pequeño o nulo seguimiento que hacen de la producción real y de la capacidad predictiva de los modelos en condiciones reales de aplicación.

El equipo instrumental empleado ha sido un espectrofotómetro mono-haz basado en la transformada de Fourier mediante interferómetro de Michelson (PERKIN-ELMER, modelo FT-IR 1600) trabajando en las condiciones indicadas en la Tabla II.

Tabla II: Condiciones experimentales de trabajo en la zona MIR

Resolución	: 4 cm^{-1}
Apodización	: fuerte según el modelo de Beer-Norton
Nº Scans	: cada espectro final es el promedio de 6 barridos
Abcisas	: cm^{-1}
Ordenadas	: unidades de Absorbancia
Trabajo	: modo ratio; temperatura ambiente
Región	: 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1}
Fuente	: hilo metálico calentado a 1300°K
Detector	: tipo FR-DGTS (fast recovery deuterated triglycine sulfate)
Medida	: lapso aproximado entre ejecución de órdenes y presentación de resultados por pantalla: 23 s
Celdas	: de espesor fijo, doble ventana de CaF_2 , paso nominal 0.1 mm; paso óptico calculado = 0.092 mm
Interface	: Control desde ordenador compatible ATAJO S-3000ST (386 + coprocesador) y mediante un puerto de comunicación tipo RS232
Gráficos	: salidas gráficas mediante impresora EPSON FX850/1050+
Software	: Perkin-Elmer Data Manager

En todos los casos, los espectros finales son el promedio de 6 barridos. A todos los espectros se les restó el espectro del fondo ambiental (previamente almacenado como background). El fondo se realizó con la celda perfectamente limpia y seca, llena de aire atmosférico.

Para controlar las condiciones de exactitud y precisión del aparato, se han seguido dos caminos.

2.1.1.- Control de la exactitud y precisión instrumentales

El control de la exactitud del equipo que se iba a emplear para realizar todos los estudios que posteriormente se detallan resulta imprescindible. Existe, no obstante una complicación adicional en este tipo de estudios quimiométricos que radica en la no posibilidad de extrapolar resultados. El tema está aún abierto y en líneas de investigación aunque la bibliografía apunta hacia lo que se ha denominado la "*Estandarización de segundo orden*" (WANG et al, 1991; WANG y KOWALSKI, 1993). Hasta donde se tiene conocimiento, tan sólo hay estos dos trabajos producidos por el importante "*Center for Process Analytical Chemistry*" (Seattle, Washington, EEUU) y se aprecia todavía una falta de resultados prácticos.

La idea clave sería disponer de un equipo de muy altas prestaciones para realizar todo el desarrollo de la calibración multivariante para, posteriormente en equipos de menores prestaciones, realizar una medida que se pudiese referenciar hasta el primer tipo de equipos. Como se intuye, el tratamiento matemático y las dificultades prácticas no hacen previsible un desarrollo fuerte de esta posibilidad en un período relativamente corto de tiempo. Si bien, los autores ya han presentado un ejemplo aplicado a queroseno (WANG et al, 1992).

Hasta que ello sea posible, la mejor solución sigue siendo la realización de este tipo de estudios en cada complejo industrial donde se quiera poner a punto este tipo de metodologías analíticas. En consecuencia, cada grupo investigador debe verificar que su equipo está operando en unas condiciones aceptables de exactitud (en realidad, lo que se ha dado en llamar, la exactitud en las abscisas).

La vía más sencilla para verificar la exactitud en las abscisas es disponer de una sustancia patrón que presente un conjunto de picos de absorbancia bien conocidos y emplearla como sistema de verificación. La única cuestión es qué sustancia elegir.

De toda la bibliografía consultada, tan sólo se han encontrado tres referencias donde se solucione esta cuestión, dos de ellas relativamente antiguas: Una de un libro centrado en el análisis infrarrojo industrial (WHITE, 1964); la otra se corresponde con una enciclopedia analítica clásica (WILSON & WILSON -Vol VI-, 1976) y que presenta la tabla más completa. La tercera referencia es más reciente y se puede encontrar en la versión castellana de Garfield (GARFIELD, 1993) tras haberse editado primero en la versión inglesa de 1991 por la misma editorial. De las posibles sustancias a emplear como patrón, la más satisfactoria, económica y usada es una película de poliestireno (que ofrece la propia casa instrumental). Obviamente, las posibles diferencias en cuanto al dato particular del número de onda de cada pico se debe al uso de diversas referencias

bibliográficas.

De las referencias, se ha construido la Tabla III donde se recogen los picos de absorbancia controlados en el presente estudio (de entre los 14 recomendados). El control se ha realizado al inicio del trabajo y trimestralmente. Los resultados siempre fueron satisfactorios y se muestra una de las series de comparación. Los intervalos de confianza son genéricos (GARFIELD, 1993). Cabe reseñar el trabajo de Barnes (BARNES y DENT, 1994) en el cual da a conocer un ensayo interlaboratorio establecido para decidir hasta qué punto el poliestireno presenta características adecuadas. La conclusión final es que es adecuado para el control rutinario a pesar de presentar algún problema debido a bandas de interferencia.

En esta Memoria, la Reproducibilidad se evaluó tomando lecturas de diversos picos de absorción de una gasolina sintética medida en 13 días diferentes, separados por intervalos iguales o superiores a una semana. Se presentan la desviación estándar (SD) y el coeficiente de variación (CV) (criterio de IUPAC) así como la máxima diferencia (MD) (criterio ASTM), (Unidades de Absorbancia, UA).

La Repetibilidad se ha medido en diversos picos y en 6 lecturas no consecutivas realizadas en la misma sesión de trabajo (empleando una misma muestra de gasolina). Se presentan la desviación estándar y coeficiente de variación (criterio IUPAC) así como la máxima diferencia (criterio ASTM).

Tabla III: Estudio de las características del equipo mediante el uso de una película de poliestireno (exactitud) y gasolina sintética (precisión).

Característica	Valor teórico (cm ⁻¹)	Error máximo (cm ⁻¹)	Valor leído (cm ⁻¹)	Observaciones
Resolución (resoluciones de 1.5 a 2.5 cm ⁻¹)	3095 vs 3080	—	3099 vs 3080	Satisfactorio
Exactitud	3027.1 2851.0 1944.0 1601.8 1028.3 907.0	± 3.0 - 5.0 ± 3.0 - 5.0 ± 1.5 - 2.5 ± 1.5 - 2.5 ± 1.5 - 2.5 ± 1.5 - 2.5	3023.6 2848.0 1942.6 1604.3 1028.9 907.0	Satisfactorio
Reproducibilidad (13 días no consecutivos)	1247 cm ⁻¹ SD = 0.055 UA CV = 6.78% MD = 0.1367 UA	1205 cm ⁻¹ SD = 0.017 UA CV = 2.34% MD = 0.0645 UA	1168 cm ⁻¹ SD = 0.044 UA CV = 7.32% media = 5.5% MD = 0.1290 UA	
Repetibilidad (6 medidas en el mismo día)	1516 cm ⁻¹ SD = 0.00088 UA CV = 0.11% MD = 0.0021 UA	805 cm ⁻¹ SD = 0.0016 UA CV = 0.24% MD = 0.0044 UA	795 cm ⁻¹ SD = 0.0016 UA CV = 0.17% media = 0.17% MD = 0.0038 UA	

NOTA: picos que se pueden usar como control (ver texto): 3027.1; 2924.0; 2850.7; 1944.0; 1871.0; 1801.6; 1601.4; 1583.1; 1181.4; 1154.3; 1069.1; 1028.0; 906.7; 698.9

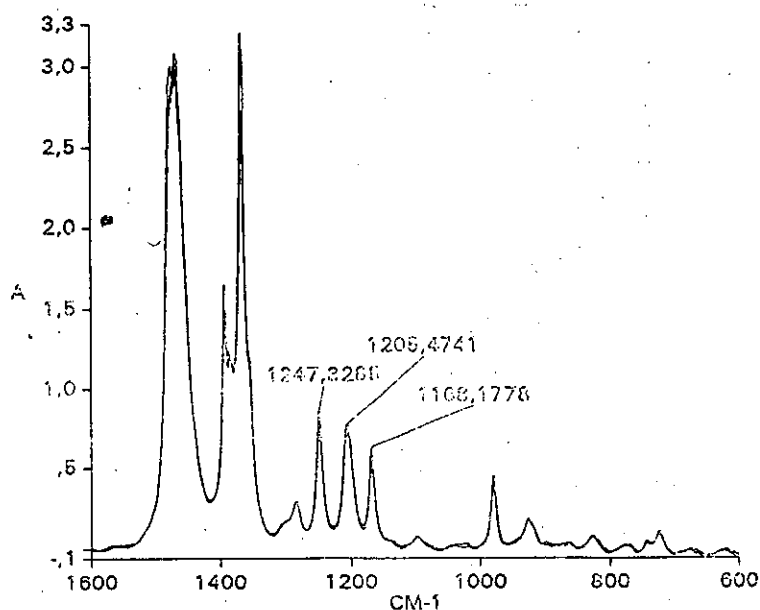


Figura 1: Espectros de gasolina sintética para estudiar la precisión en los números de onda señalados

La muestra empleada en los estudios de reproducibilidad se preparó como una gasolina sintética de 86 octanos siguiendo las directrices de preparación de patrones para la estandarización de motores (ASTM D2699, 1995; ASTM D2700, 1995). Almacenada en viales sellados y en nevera.

La Figura 1 muestra la superposición de algunos espectros de la gasolina sintética empleada como control. Se aprecia la excelente reproducibilidad así como la ausencia de derivas apreciables. Se indican los puntos donde se evalúa la reproducibilidad de la tabla anterior.

Adicionalmente, y sin periodicidad pre-establecida se guardaba una muestra y se repetía su lectura durante varias sesiones. De esta forma se evaluaban los términos de repetibilidad (r) y reproducibilidad (R) medidos en número de octanos y asociados a los resultados. Comparando estos valores con los de ASTM se logra una mejora en los valores de precisión de hasta un tercio (como mínimo). La Tabla IV muestra algunas series de valores.

Tabla IV: Repetibilidad (r) y Reproducibilidad (R) medidas como números de octano.

Series de resultados para calcular R (cada dato de la serie pertenece a un día diferente)												
92.0	92.1	92.2	92.1	92.1	92.1	92.1	92.1	92.2	92.1	dif. máx. = 0.2	S.D. = 0.054	
80.3	80.2	80.2	80.3	80.2	80.0	80.0	79.9	80.0	79.9	80.0	dif. máx. = 0.4	S.D. = 0.151
92.1	92.1	92.1	92.1	92.0	92.1	92.1	92.0	92.1	92.0	92.1	dif. máx. = 0.1	S.D. = 0.047
84.2	84.2	84.2	84.1	84.2	84.3	84.3	84.4	84.3	84.4	84.2	dif. máx. = 0.3	S.D. = 0.093
											media = 0.09	

Series de resultados para calcular r (los duplicados se mide en la misma sesión)					
96.52	96.54	diferencia < 0.1	86.76	86.76	diferencia < 0.1
96.01	96.08	diferencia < 0.1	95.91	95.99	diferencia < 0.1

2.2.- TOMA DE MUESTRA; ETAPAS PREVIAS Y LIMPIEZA DE LA CELDA

La toma de muestra se realizó siempre dentro de las dos horas siguientes (máximo) a su análisis mediante el procedimiento clásico, a fin de evitar las pérdidas por evaporación de ligeros y posibles degradaciones. El muestreo de las botellas madre se realizó de los tanques de almacenamiento o líneas productivas de acuerdo con la normativa al respecto (ASTM D4057).

Las muestras (40-50 mL) se tomaron en viales de cromatografía de 50 mL (Supelco, ref. 3-3108), se cerraron con un septum de silicona (Supelco, ref. 3-3204) y se sellaron con anillos metálicos (Supelco, ref. 3-3251). Los viales se almacenaban en nevera entre 0-4°C hasta el momento de la medida. Antes de la sesión de trabajo, se dejaba que las muestras alcanzasen temperatura ambiente. Ninguna muestra sufrió tratamiento previo.

Todos los estudios presentados a continuación se corresponden a muestras no aditivadas (Clean Octane Number).

Cada muestra fue identificada con un código alfanumérico que indicaba su origen, fecha de toma y valores de RON y MON determinados según los métodos basados en los motores (ASTM D2699, 1995; ASTM D2700, 1995). El tiempo transcurrido entre la toma de muestra y el análisis no superó en ningún caso los 15 días.

El proceso de llenado y lavado de la celda se realizaba de la forma tradicional con jeringas desechables de 2 y 5 mL (Beckton Dickinson, Huelva -España-). En todo momento se evitó la formación de burbujas en el proceso de llenado. El lavado de la celda consistía en hacer pasar 2-3 mL de CS₂ grado para espectroscopía IR (Merck, ref. 2210.1000); se secaba con una suave corriente de aire previamente filtrado por una

trampa de silica gel anhidra (previamente mantenida durante 48 horas a 110°C).

2.3.- DIGITALIZACION Y REGRESION MULTIPARAMETRICA

La Figura 2 muestra el aspecto de una gasolina en el rango 4000-600 cm^{-1} . Se aprecia la enorme banda de las tensiones C-H en la zona de 3000 cm^{-1} , poco útil (incluso molesta) para los estudios que aquí se pretenden. Por este motivo, a efectos prácticos, los trabajos se han realizado considerando tan sólo la región 1600-600 cm^{-1} conocida clásicamente como el área de la "huella digital".

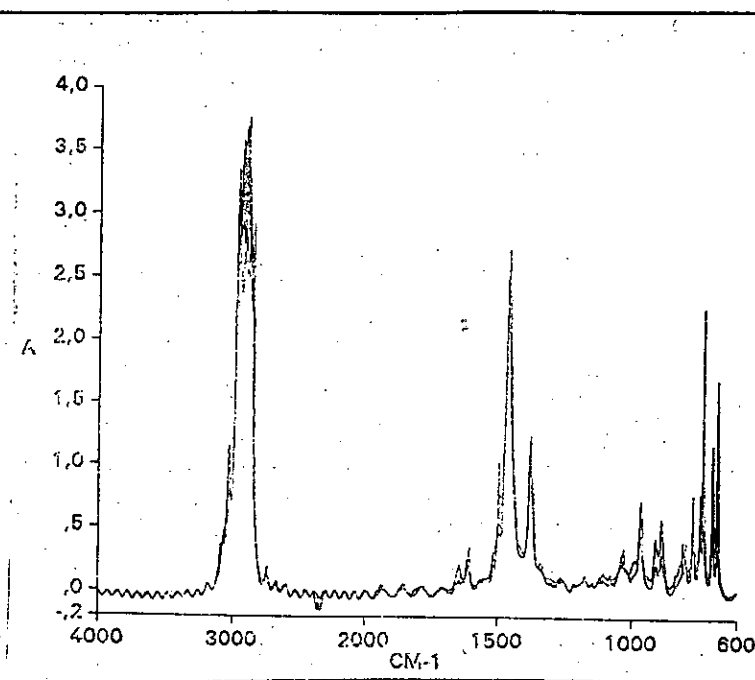


Figura 2: Aspecto típico de gasolina en la zona 4000-600 cm^{-1} . La zona de estudio se restringe a 1600-600 cm^{-1} .

Los estudios quimiométricos se han realizado sobre los espectros digitalizados. Con ayuda de la rutina "Export" del programa Data Manager[®] [Perkin-Elmer] se exportaba cada espectro en formato LOTUS[®] [Lotus Development]. Una vez en LOTUS, hay que preparar los conjuntos de aprendizaje y de prueba para lo cual se combinan los espectros que se desean introducir en cada conjunto. Una vez que se han formado los grupos, debido a restricciones en el software de cálculo, se debe reducir el número de puntos por cada espectro. Para realizar siempre el mismo proceso de "depuración", se preparó un

conjunto de rutinas tipo "macro" en LOTUS.

Este fenómeno es bastante frecuente en la literatura debido al gran número de datos que se tienen por espectro. En este caso, se disponía de un dato cada cm^{-1} por lo que en el rango 1600 a 600 cm^{-1} se obtenían 1000 datos/espectro, lo cual una vez formados los grupos de muestras darían un mínimo de 62000 datos a manipular en cada fichero.

Siguiendo lo descrito por algunos autores, p.e., Perkins (PERKINS et al, 1992) y Evans (EVANS et al, 1993), se ha procedido a tomar un dato de cada cuatro, lo que experimentalmente supone el trabajo con una resolución de 4 cm^{-1} ya que los datos intermedios se calculan en el equipo por interpolación. De esta forma, se pasa a disponer de 250 datos/espectro que sí producen un número de datos manipulable por el software. Los datos han de pasarse de formato LOTUS a ASCII y de ahí al código BINARIO.

Estudios posteriores en colaboración con el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Valencia (no recogidos aquí) confirman que tomar o no todos los datos que ofrece el espectro cuando se exporta no es crítico en la predicción de RON y MON.

Los programas informáticos de regresión tipo PLS (1 y 2 bloques) han sido desarrollados en el "Center for Process Analytical Chemistry" (Seattle, Washington, EEUU) por el Dr. David Veltkamp, perteneciente al grupo de trabajo del Dr. Bruce R. Kowalski.

La sistemática de trabajo ha sido:

- 1.- Creación de un grupo de aprendizaje para desarrollar modelos a partir de él
- 2.- Selección del modelo que mejor prediga un nuevo conjunto de muestras incorreladas con el grupo anterior (primer conjunto de prueba). Esto es diferente a lo presentado en la bibliografía consultada, la cual dividía el grupo inicial en dos partes entresacando las muestras de calibración y las de comprobación
- 3.- Seguimiento y estudio del modelo con un tercer conjunto de muestras incorreladas con las anteriores (segundo de prueba). El interés de este paso se irá indicando en cada modelización y supone un proceso no seguido en la bibliografía la cual tan sólo plantea los modelos y no llega a un seguimiento en muestras de rutina.

Se usará el SEP (error estándar de predicción) como criterio de selección del modelo más adecuado. $\{\text{SEP} = [(Y_{\text{real}} - Y_{\text{predicho}})^2 / n]^{1/2}\}$.

3.- CONSIDERACIONES PREVIAS RESPECTO A ERRORES

De acuerdo con lo planteado en el Capítulo IX, epígrafe 4, respecto a los "errores de base", conviene hacer unas consideraciones previas para este trabajo particular.

Desde luego, hay que buscar modelos estadísticos que conduzcan a errores de predicción pequeños. Ello quiere decir que debe evitarse construir modelos demasiado "flexibles" (gran número de variables latentes) para evitar el ajuste demasiado bueno (overfitting).

Debe tenerse en cuenta que el modelo encontrado arrastrará consigo un "error de fondo" causado, al menos, por las siguientes fuentes de incertidumbre:

- 1.- Los motores ASTM-CFR se calibran mediante preparación de mezclas sintéticas de valor estándar y propuesto por ASTM. Ahora bien, este valor dista de ser exacto ya que se le atribuye un valor ± 0.3 N.O. especialmente debido a que las mezclas se preparan en cada laboratorio antes de usar el motor. Si el valor leído para un patrón está en ese intervalo, no se toma acción. Esto produce valores ya de partida que presentan una gran incertidumbre y que pueden provocar diferencias a la hora de predecir las muestras con la técnica ASTM y la FT-IR-PLS.
- 2.- Reproducibilidad y repetibilidad de ASTM origina intervalos de confianza bastante elevados en los resultados y proporcionales a la magnitud del resultado de RON y MON.
- 3.- Fallos atribuibles a las «urgencias» que surgen cuando se tienen fuertes cargas de trabajo en el laboratorio. Estos errores no se conocen y deben aceptarse como aleatorios, siendo conscientes de que su magnitud puede ser grande.
- 4.- Errores matemáticos de redondeo, tanto en la metodología ASTM como en los cálculos realizados por ordenador. No obstante, los segundos pueden despreciarse frente al tipo de redondeo de ASTM (así, 95.55 y 95.65 se redondean a 95.6).
- 5.- Variabilidad de la producción, lo que origina que diversas composiciones químicas conduzcan a valores de MON y/o RON prácticamente idénticos. Estas diferencias estructurales y composicionales de las muestras pueden no ser detectadas (de hecho, no lo son) por los motores pero sí por el equipo de FT-IR.

La Tabla V muestra los errores asociados a los métodos ASTM en los rangos de valores que aplican a estos estudios.

En cuanto a reproducibilidad, nótese que los errores son del orden de la unidad (para el RON) y del orden de 1.2 (para el MON) en los rangos de valores aquí considerados.

Obviamente, cualquier procedimiento rutinario que permita una disminución de estos valores (amplios y perjudiciales para las unidades productivas) será altamente satisfactorio.

Los valores de repetibilidad para el RON son del orden de 0.2 N.O. y de 0.3 N.O. para el MON. Como se ve, ASTM permite errores mayores en el índice de MON. Esto es, en cierta forma, distinto a lo que se ha encontrado en la práctica rutinaria en refinería ya que se exige mayor aquilatación del MON que del RON. De nuevo, una disminución en los valores de repetibilidad será altamente positiva.

Tabla V: Rango de errores aceptados por ASTM para determinar RON y MON mediante los motores normalizados

Reproducibilidad			Repetibilidad		
N.O.	RON	MON	N.O.	RON	MON
80	1.2	1.2	85		0.3
85	0.9	0.9	90	0.2	0.3
90	0.7	1.1	95	0.2	
95	0.6	1.1			
99	-	1.5			
100	0.7	1.1			

Cabe prever que todos estos errores (establecidos como aceptables por ASTM) se extiendan de alguna manera no controlable al modelo estadístico que pretendemos obtener. Intuitivamente, esto hará que se tenga un nivel de error a partir del cual no se logrará una mejora de los modelos, es lo que se antes se denominó "error de fondo". No es descabellado esperar que el SEP debido simplemente a la propagación de los errores de los métodos de ASTM sea del orden de 0.1 NO (Ver Capítulo IX, epígrafe 4).

Esta cuestión ha sido puesta de manifiesto en diversas ocasiones (p.e. KELLY y CALLIS, 1990) Así, la cuestión se plantea cuando al realizar la clásica regresión Valor Real vs Valor Predicho como validación de las nuevas metodologías, no se puede considerar que el error en las X (Valor Real) es despreciable, con lo que se violan las premisas de la regresión por mínimos cuadrados y la comparación entre ambos métodos queda así en entre dicho.

Otro problema asociado a los estudios abordados es que se está trabajando en un rango de valores muy alejado del origen de coordenadas. Esto hace que se esté en una posición muy adversa para evaluar bien la regresión (HARTMANN et al, 1993) y cualquier extrapolación (y el cálculo de la ordenada en el origen lo es) deba ser tomada con mucha precaución. De esta forma, los test de la ordenada en el origen y la pendiente

deben usarse como guías más que como definitorios propiamente dichos. Lo mismo cabe decir del porcentaje de varianza no explicada ó coeficiente de alienación [$m = (1-r^2)^{1/2}$].

Estudiando a fondo este problema y tratando de paliarlo hay una bibliografía relativamente abundante y reciente y aquí tan sólo se recogen algunos de los trabajos. Irvin (IRVIN y QUICKENDEN, 1983) plantea el problema, recogiendo algunos de los estudios hasta el momento y enuncia un algoritmo rápido y aproximado de cálculo basado en la minimización de los residuales ponderados.

Hartmann (HARTMANN et al, 1993), perteneciente al grupo de trabajo de Massart y Smeyers en Bélgica, realiza un estudio matemático de las diversas opciones más aplicadas. Básicamente, el problema es ponderar los resultados en función de qué variable (X ó Y) tiene asociada la mayor varianza.

Doerffel (DOERFFEL, 1994) realiza un estudio mucho más aplicado de algunos métodos que pueden ayudar a la validación de un método instrumental que se está poniendo a punto. Es lo que él denomina, "Aseguramiento de la certeza de resultados analíticos". Su orientación coincide con la que en esta Memoria se trata de presentar.

De forma muy resumida, el planteamiento del problema consiste en que las vías clásicas de validación de un método presentan serios problemas cuando no se puede aceptar que el error en las X (valor considerado real) es despreciable. En esta situación, la regresión valor real vs predicho o el test t de Student de las diferencias producen resultados cuestionables.

Cualquiera de las referencias anteriores presenta soluciones probadas. La más simple consiste en realizar una regresión inversa tomando como variable independiente la que se corresponde con el método más preciso (IRVIN y QUICKENDEN, 1983; HARALD y NAES, 1989). Esta alternativa es aplicable en este trabajo puesto que, como se ha indicado, los valores de reproducibilidad para FT-IR-PLS son excelentes y podrían ser despreciados frente a los de ASTM.

$$R_{ASTM} \gg R_{FT-IR-PLS} \quad 1 \gg 0.3 \quad (*)$$

(*) Considérense valores promedio

Una opción algo más elegante para realizar esta aproximación consiste en aplicar el criterio de Scheffé y Mandel (en HARTMANN et al, 1993) según el cual, el error en las X se puede despreciar si la relación

$$\text{desviación estándar en Y} / \text{pendiente de regresión} > \text{desviación estándar en X}$$

Un ejemplo aplicado a los estudios que nos ocupan revela:

- Desviación estándar promedio (interpolada de las curvas de ASTM) = 0.35
- Pendiente de una recta de regresión de un modelo = 0.623
- reproducibilidad estimada FT-IR-PLS ≤ 0.3

$$0.35/0.623 = 0.56; \quad 0.56 > 0.3$$

Con lo que se justificaría la realización de la regresión inversa.

De todas formas, sigue siendo deseable disponer de algún algoritmo que permita validar el nuevo método tomando en consideración los errores que existen en X e Y. González (GONZALEZ y ASUERO, 1993) resuelve el sistema que se plantea a la hora de minimizar la función que toma en consideración los errores en ambas variables mediante la inclusión de pesos de ponderación (la denominada *relación funcional con la máxima verosimilitud de ajuste*). El criterio de pendiente y ordenada iguales estadísticamente a 1 y 0, respectivamente se realiza de forma conjunta mediante el uso de la *región elíptica de confianza conjunta* (bien conocida de la regresión clásica).

Para el modelo clásico $Y=a+bX$ (n puntos experimentales), se trata de minimizar la suma:

$$S = \sum w_i (Y_i - a - bX_i)^2 = \sum w_i r_i^2$$

$$w_i = \frac{1}{[s^2(Y_i) + b^2 s^2(X_i)]}$$

$$\sum w_i = n$$

donde $s(Y)$ es la desviación típica asociada a las Y; W_i es un peso de ponderación.

A pesar de esta discusión, en la presente Memoria no se hace más incidencia en estos tratamientos ya que son objeto de otra Tesis Doctoral que está en realización en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de La Coruña. En consecuencia, para validar cada uno de los modelos de predicción de RON y MON mediante FT-MIR-PLS, se realizarán los siguientes estudios (excepto en los previos):

1.- Modelo de calibración elegido:

- Regresión clásica (X, valores de ASTM)
- Tests independientes tipo "t" sobre la regresión clásica
- Test conjunto de la pendiente y ordenada en el origen, regresión clásica

2.- Muestras de seguimiento:

- ▶ Test t de las diferencias
- ▶ Comparación de los errores obtenidos con los permitidos por ASTM

4.- ESTUDIO CONJUNTO PRELIMINAR: NAFTAS DE FCC Y PLATFORMADO

Como primera aproximación al problema, se aborda un estudio conjunto de las gasolinas de FCC y de Platformado, aún a pesar de saber que son productos esencialmente diferentes. Este planteamiento parte de dos ideas:

1.- La bibliografía consultada a excepción de Ichikawa (ICHIKAWA, 1992) no mencionaba en absoluto la necesidad de separar los diversos tipos de gasolinas para la realización de estudios quimiométricos tipo PLS lo cual puede atribuirse a dos razones:

- a.- Que sólo se maneje un tipo de gasolina de producción
- b.- Que el trabajo en la zona NIR permita evitar las diferencias bastante apreciables en la zona MIR aquí tratada, lo cual es coherente con las explicaciones de los trabajos publicados en la zona NIR ya que en ese intervalo sólo se trabaja con sobretonos y armónicos.

2.- Se toma como hipótesis de trabajo que la técnica de PLS tiene suficiente potencia como para modelar las diferencias intrínsecas de cara a discernir:

- a.- Modalidad de gasolina
- b.- El valor de RON, MON o ambos.

Al igual que en todos los estudios posteriores de este capítulo, se trabaja con tres posibles modelizaciones de las muestras. Una donde se tratará de predecir el MON sólo; otra donde se abordará el RON sólo (ambas mediante la técnica de PLS-1 bloque) y una tercera donde se quieren determinar RON y MON simultáneamente (usando PLS-2 bloques).

A pesar de las dudas que se tenían respecto a esta aproximación, era de obligado intento ya que de obtenerse resultados aceptables se lograba una reducción no ya en cuanto a estudios posteriores sino también (y más importante) en la implementación rutinaria en el laboratorio. Los analistas preferirán disponer sólo de uno o dos modelos en lugar de cuatro o seis.

En este estudio preliminar se detallan sólo los resultados referentes al modelo para el MON; los del RON son análogos y los de RON & MON, peores.

4.1.- ESTUDIO CONJUNTO: MODELO PARA EL MON

Se emplea un conjunto de 58 muestras como grupo de aprendizaje. De ellas, 22 son de tipo FCC y 36 de Platformado. Se prepara un grupo de prueba de 24 muestras, de las cuales 11 son de FCC y 13 de Platformado.

En la Tabla VI se resume lo más sobresaliente de los modelos estudiados. A partir de ella y a pesar de operar con pocas muestras en el grupo de prueba por ser éste un estudio preliminar, sorprenden dos puntos:

- 1.- Los valores del SEP son bajos e incluso en algunos casos excelentes (p.e. Modelos CALIB 11 y CALIB 20)
- 2.- Los mejores resultados globales se obtienen en aquellos modelos en los cuales sólo se considera una variable latente (VL).

En una primera aproximación parecería, pues, que sólo hay que incidir en el modelo de una VL mediante la introducción de más muestras tanto en el conjunto de aprendizaje como en el de prueba. Ahora bien, en los siguientes párrafos se presentan estudios que recomendarán abandonar este tipo de modelizaciones.

4.1.1.- Análisis del modelo: Estudio del SEP

A partir de la Tabla VI se aprecia que el SEP empeora a medida que se introducen más variables latentes. Esto sorprende ya que el planteamiento inicial en el cual se exigía que PLS pudiera diferenciar el tipo de gasolina y, a continuación, predecir bien el índice de octanos (MON, en este caso) parecería requerir un número mayor de VL.

Para comprender qué es lo que ha sucedido, se determina cuál es la varianza que se recoge en un modelo; p.e., CALIB202. En él ya se han eliminado las muestras que se comportan más claramente como anómalos en los datos originales y a partir de las restantes se trata de buscar un modelo con buena capacidad predictiva. Los datos se resumen en la Tabla VII.

La primera VL llega a explicar más de un 96% de la varianza en las variables dependientes. Esto indica claramente que la primera VL es la parte del modelo que diferencia entre los dos tipos de gasolinas. Es la información más importante que hay en los datos y como tal se deja patente.

Las siguientes VL tratan de modelizar el resto de las características de los datos. Pero, desafortunadamente, no permiten afinar los valores predichos para MON. Estas VL se relacionan con las muestras que tienen un comportamiento diferente (anómalo) al resto. De hecho, el estudio de los leverages y errores estudentizados revela que, efectivamente, hay más muestras que podrían considerarse como anómalas y, por tanto, eliminarlas del grupo de aprendizaje.

Tabla VI: Selección del modelo para el MON. Gasolinas FCC y Platformadas.

MODELO	COMENTARIOS	SEP (n=46)
CALIB11	1 VL; datos originales, muestras #4, 11, 12, 22, 28, 43 se comportan como outliers	0.38 error Platform > FCC
CALIB112	2 VL; datos originales, muestras #9, 10, 11, 52 se comportan como outliers	0.67 error Platform < FCC
CALIB113	3 VL; datos originales muestras #4, 8, 12, 28, 58, otras muestras afectan las VL	0.64 error Platform ≈ FCC
CALIB20	1 VL; datos originales sin muestras #4, 11, 12, 22, 28, 43; las muestras de número actual #5, 24 y 40 se comportan como anómalos	0.36 error Platform ≈ FCC
CALIB202	2 VL; datos idem que CALIB20; muestras #5, 24, 39, 40 se comportan como outliers	0.43 error Platform > FCC
CALIB25	2 VL; datos idem que CALIB20 habiendo eliminado muestras #6, 18, 24, 40, 46; las de número actual #6, 18, 46 presentan grandes residuales en la regresión método clásico vs método propuesto	0.42 error Platform > FCC
CALIB26	1 VL; datos idem que CALIB25 eliminando muestras #5, 7	0.38 error Platform ≈ FCC
CALIB262	2 VL; datos idem que CALIB26	0.42 error Platform > FCC

Tabla VII: Varianza descrita por el modelo de PLS para el MON

# VL	Variable independiente Espectros		Variable dependiente MON	
	Esta V.L.	Total	Esta V.L.	Total
1	78.27	78.27	96.95	96.95
2	8.68	86.96	0.85	97.82

Las Figuras 3a (CALIB11); 3b (CALIB20); 3c (CALIB25) y 3d (CALIB26) muestran que en los diferentes modelos aparece un alto número de muestras anómalas indicando que "algo falla" (evidentemente el intento de modelización conjunta) puesto que las muestras eran todas ellas de producciones obtenidas sin problemas reseñables en las unidades y con valores normales de RON y MON.

A pesar de que se han seguido depurando los modelos, no se ha alcanzado uno "estable" en este sentido. Problema que, además incide directamente en otro aspecto: cuantas más muestras eliminemos, menor es la variabilidad intrínseca que recoge el modelo y, por tanto, tendrá peor capacidad predictiva a la hora de introducir nuevas muestras incorreladas con las del grupo de calibración.

En la Tabla VI se ha indicado como en algunos modelos si bien el SEP global es aceptable, el SEP parcial de las muestras de FCC y de las Platformadas es diferente. Se aprecia como esta diferencia varía a lo largo de los diferentes modelos. La Figura 4 ilustra la diferente magnitud y variabilidad de los errores obtenidos en las predicciones realizadas con los modelos CALIB 11 y CALIB 112 mediante el uso del test no paramétrico Box and Wishker (VANKEERBERGHEN et al, 1991).

Ante estas situaciones, se refuerza la impresión de que el modelo cambia a medida que se depuran muestras. Al verificar qué tipo de muestras se van eliminando sucesivamente, se llega a la conclusión de que en virtud de que se eliminan más de tipo FCC o más de Platformado, el modelo va otorgando un peso mayor justamente al tipo de gasolinas presentes en mayor número. Si el número de muestras de FCC y Platformado está equilibrado, ambos tipos se predicen con errores comparables. Pero si eliminamos (p.e.) varias muestras de tipo FCC, el modelo tiende a predecir mejor las de Platformado.

Para explicar el aparente buen funcionamiento inicial del modelo tan sólo hay que destacar dos puntos:

- 1.- El grupo de prueba no era demasiado grande.
- 2.- El grupo de prueba se extrajo del conjunto total de muestras. Es decir, se distribuyeron algunas muestras para el grupo de aprendizaje y otras para el de prueba. Así, es lógico que se prediga bastante bien algo que está modelizado *de facto*.

A lo largo de los estudios, se ha visto que entresacando un grupo de prueba del conjunto total de las muestras es relativamente fácil "forzar" los modelos para alcanzar predicciones excelentes, solución muy abordada en la bibliografía que trabaja con estudios de calibraciones multivariantes.

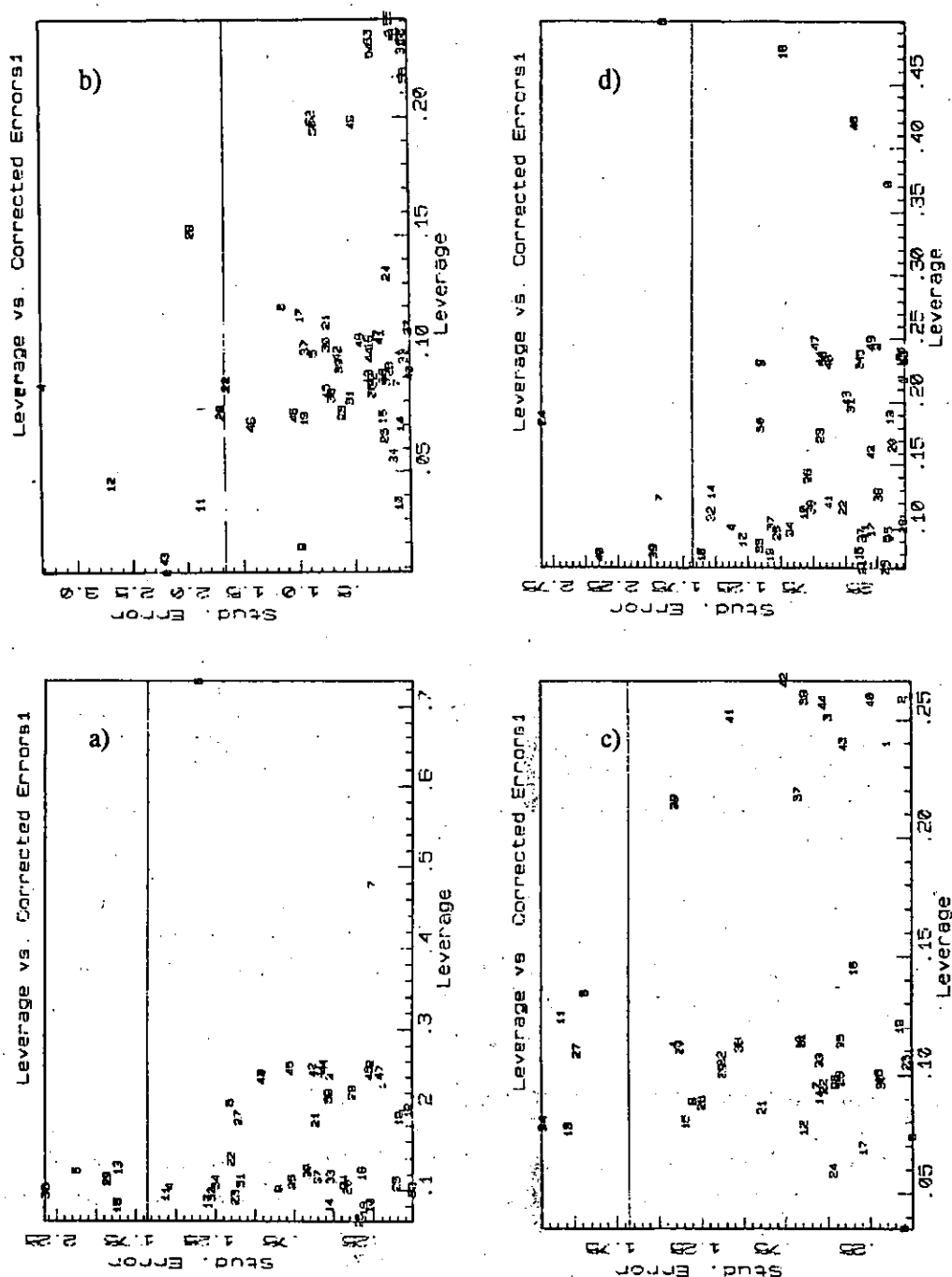


Figura 3: Representaciones de leverage vs error estudentizado que permiten analizar el comportamiento de algunas muestras en diferentes modelos (a) CALIB11; (b) CALIB20; (c) CALIB25; (d) CALIB26.

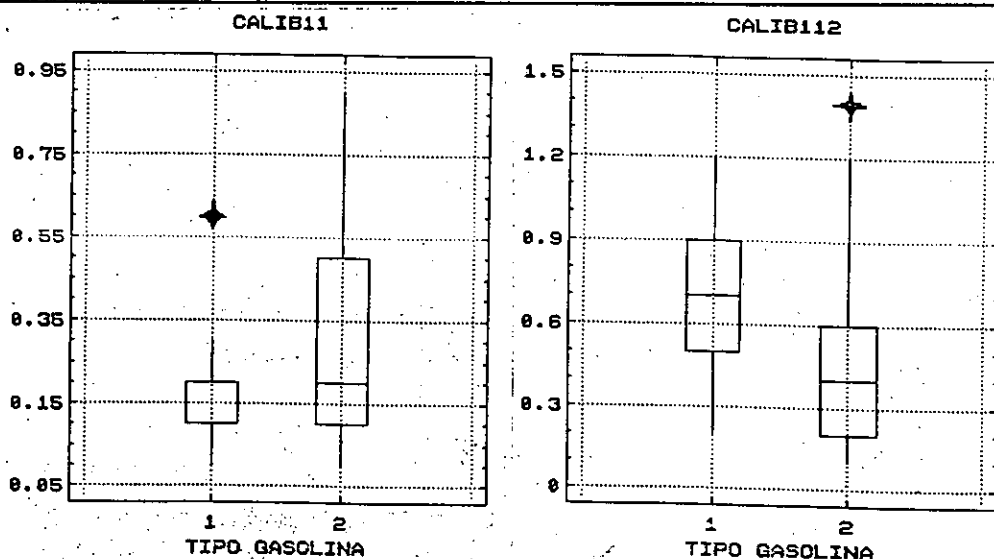


Figura 4: Gráficas Box-Whisker mostrando los errores de Predicción según los modelos CALIB11(\Rightarrow 1VL) y CALIB 112(\Rightarrow 2VL). (1=gasolinas FCC; 2=gasolinas Platformadas)

Como el objetivo perseguido no es éste, deberá tomarse un nuevo grupo de prueba formado a partir de muestras no incluidas temporalmente en el conjunto de calibración. A ello se le denomina en esta Memoria "*Seguimiento de la calibración en rutina*" y es algo no recogido explícitamente en la bibliografía, en la cual se usa mucho la aproximación anterior.

Es evidente que mantener la opción tomada en este trabajo ("*Seguimiento de la calibración en rutina*") producirá un ligero incremento en los errores de predicción ("peores" resultados) pero no es menos cierto que se conseguirá una estimación más fiable de lo que sucedería "en la aplicación real".

4.1.2.- Análisis del modelo: Método clásico vs PLS

Uno de los gráficos más útiles en este tipo de estudios es el que representa los valores predichos con el modelo PLS seleccionado frente a los valores "reales" para un determinado conjunto de muestras.

En la Figura 5 se presenta un gráfico de los modelos antes considerados (CALIB 202 Tabla VI) como el claro representante de lo que sucede en todos ellos. Se comprueba la necesidad de modelizar cada tipo de gasolina por separado.

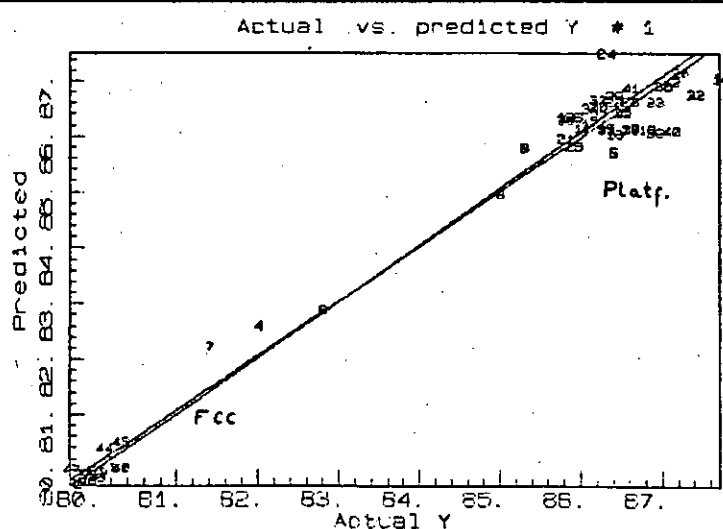


Figura 5: Valor predicho (PLS) vs valor real (ASTM) cuando se modelizan ambos tipos de gasolinas

4.2.- CONCLUSION DE LOS ESTUDIOS PRELIMINARES

La aproximación de "modelización conjunta" de los dos tipo de gasolinas (FCC y Platformado) no es realista. Los estudios indican la necesaria preparación de modelos separados para cada tipo de gasolina.

Nota: debido a limitaciones del software estadístico empleado, no se pueden emplear los números de onda (cm^{-1}) como etiquetas de abscisas. En su lugar, figura el número de la variable. La interconversión es inmediata mediante $\sigma = 1602 - 4 * v$ (v = número de la variable y σ = número de onda).

5.- ESTUDIO DE LAS GASOLINAS DE TIPO FCC

En la Tabla VIII se esquematizan las muestras recogidas. Para proceder al estudio de los índices RON y MON, se han preparado tres conjuntos de muestras con objeto de evaluar tres modelos diferentes:

- 1.- Un modelo para predecir sólo el MON
- 2.- Un modelo para predecir sólo el RON
- 3.- Un modelo para predecir simultáneamente RON y MON

Las muestras de los conjuntos 2 y 3 son iguales y constituyen un subgrupo del conjunto número 1. Esto se debe a que el MON se mide todos los días en este tipo de gasolinas mientras que el RON se hace cada tres días (excepto en los tanques de blending). Así pues, el conjunto 1 tiene una mayor cantidad de muestras y, de hecho, comprende a las de los conjuntos 2 y 3. Debe hacerse notar que las muestras de los tanques son "finales" y poseen distintos grados de blending. Se han incluido conscientemente en los estudios porque sus características son muy similares a las de FCC "puras".

Tabla VIII Distribución de las muestras empleadas en los estudios para gasolinas FCC

ORIGEN	URG 3	Tanques de Blending	SUMA TOTAL
Nº MUESTRAS USADAS PARA CALIBRACION	25	18	43
Nº MUESTRAS USADAS PARA VERIFICACION	117	35	152
TOTAL	142	53	195

NOTA: las gasolinas de tanques de blending son gasolinas sin plomo

5.1.- MODELO PARA EL MON

5.1.1.- Selección del modelo mas adecuado

Se emplea un conjunto de 43 muestras para calibrar que se han ido seleccionando a partir de estudios previos en los cuales se habían establecido unos modelos que podríamos llamar "de primera aproximación". En los estudios previos, se observó como a la hora de realizar un seguimiento con muestras reales para estas gasolinas (no mostradas aquí) la predicción (medida como SEP) iba empeorando. Las razones fundamentales hubo que buscarlas al nivel de los cambios del proceso productivo.

Efectivamente, a medida que transcurría el tiempo y se incluían nuevas muestras en nuevos conjuntos de prueba; se estaban introduciendo gasolinas que se habían producido en condiciones diferentes a las modelizadas. Por un lado, debido a las diferentes características del pool de crudos introducido en las unidades y, por otro, a las propias características de operación de dichas unidades. Aquí se introduce una variabilidad que, si es posible, debe recogerse en el grupo de aprendizaje (como se ha intentado en los trabajos aquí recogidos).

Para ello, las muestras introducidas en el grupo de calibración deben extenderse en el tiempo tanto como se pueda. Esto es algo, evidentemente, limitado. Queda, por tanto, la opción de introducir periódicamente algunas muestras nuevas en el antiguo grupo de calibración para "actualizarlo". Tal ha sido la metodología seguida aquí. Resulta claro también que el seguimiento del modelo (su verificación o comprobación final) deberá hacerse con el mayor número de muestras posibles siendo, además, incorreladas con las ya empleadas en los conjuntos anteriores.

Al hacerlo, suele constatar un ligero empeoramiento en el SEP global precisamente por el hecho de predecir nuevas muestras "diferentes" de las anteriores si bien en los trabajos recogidos en esta Memoria, se han alcanzado modelos estables en el sentido de que predicen correctamente dentro de los intervalos de tiempo estudiados. Al menos eso puede afirmarse con las 152 muestras de prueba y que se corresponden aproximadamente con el mismo número de días. Debe también destacarse que no son siempre días consecutivos.

Premeditadamente no se tomaron muestras en intervalos de 15 días o incluso 40-45 días para constatar si el modelo predecía correctamente las nuevas muestras. A la vista de los resultados (y hablando de los modelos finales que son los aquí presentados) se puede afirmar que los modelos son válidos.

Las muestras de calibración para este modelo abarcan desde el 17-Junio-1992 hasta el 28-Mayo-1993. Se han ido tomando de forma coincidente con diversas condiciones de operación de las Unidades: paradas y arranques de la unidad URG3, distintas condiciones de operación (mayor / menor severidad, etc); cargas de diversas mezclas de crudos (lo que origina destilados de composiciones y características diferentes), etc.

En la Tabla IX se resume lo más sobresaliente de algunos de los modelos ensayados. Se puede apreciar como se alcanza un modelo para el cual el SEP es mínimo. El SEP se calcula a partir de los valores conocidos y predichos de un conjunto de 46 muestras.

El modelo 2FMCAL0 había sido elegido en un primer momento, no obstante, al comprobar su comportamiento diario éste no fue del todo satisfactorio ya que los SEP observados eran del orden de 0.4 ó 0.5. Los motivos más probables para ello están en:

- 1.- La existencia de 2 muestras claramente outliers

2.- La introducción de una tercera variable latente que implica mayor inestabilidad en el modelo predictivo.

El modelo elegido, por tanto, es 2FMCAL11 ya que al introducir una variable latente adicional no se mejora demasiado y se introduce una posible fuente de inestabilidad en el modelo.

Tabla IX: Selección del modelo para MON

MODELO	COMENTARIOS	SEP (n=46)
2FMCAL	2 variables latentes, muestras 20 y 21 se comportan como outliers	0.35
2FMCAL0	3 variables latentes, muestras 20 y 21 se comportan como outliers	0.30
2FMCAL10	1 variable latente, datos sin #20 ni #21 el modelo es defectuoso, no aparecen outliers	0.75
2FMCAL11	2 variables latentes, datos sin #20 ni #21 no aparecen outliers	0.30
2FMCAL1	3 variables latentes, datos sin #20 ni #21 alguna muestra de diferente población	0.28

5.1.2.- Estudio del modelo de calibración elegido

Uno de los temas más interesantes a la hora de establecer un modelo de calibración (basado en la estadística paramétrica) es, sin duda, el estudio de la existencia de outliers y su gran influencia en dichos modelos. En los estudios aquí realizados, y según se va mostrando en las tablas-resumen de los diferentes modelos estudiados, éste ha sido el tema en el cual se ha hecho más énfasis.

En los modelos iniciales (p.e., 2FMCAL), se ha visto que las muestras #20 y #21 se comportan como anómalas y que debían ser eliminadas del modelo de calibración para lograr uno que predijese satisfactoriamente nuevos conjuntos de valores.

El modelo de 2FMCAL11 se ha construido haciendo uso de la técnica de PLS-1. Se ha encontrado que dicho modelo es óptimo empleando dos variables latentes para describir el conjunto X (espectros) de forma que se logre la mejor relación predictiva con el conjunto Y (datos de MON). En la Tabla X se recogen los estadísticos más significativos. De ella se deduce la fundamental importancia de la V.L. #1 en el modelo. La V.L. #2 se comporta como una combinación que produce un ajuste fino del modelo

La Figura 6 superpone varios espectros típicos de muestras de FCC. En la Figura 7 se muestra la recta de regresión de Valor Real vs Valor Predicho. Se observa el buen comportamiento del modelo y la proximidad a la recta de pendiente unidad. La existencia de dos subgrupos se debe a la inclusión en el modelo de muestras de blending pero cuyas características son esencialmente de tipo FCC.

Tabla X: Estadísticos para el modelo de calibración de FCC-MON

N° Variables Latentes (V.L.) : 2

Porcentaje de varianza descrita por el modelo

Variables independientes Espectros			Variables dependientes MON	
V.L.	Esta V.L.	Total	Esta V.L.	Total
1	74.50	74.50	91.07	91.07
2	6.45	80.94	3.54	94.62

Regresión de Valor Real (X) vs Valor Predicho (Y):

Recta de regresión: $Y = 4.38 + 0.946 X$

$r = 0.973$ ($r^2 = 0.947$; coeficiente de alienación = 23%)

Test de Hipótesis independientes:

Pendiente: $|t_{exp}| = (1-b)/S_b = 1.56$ $t_{95\%, 2 \text{ cols}, n-2-39} = 1.68$

Ordenada Orig: $|t_{exp}| = (0-a)/S_a = 1.56$

Test de Hipótesis conjunto:

$F_{adj} = 1,15$ $F_{tab, 0,95\%, 1 \text{ col}, 2, 39} = 3,25$

En la Figura 8 se representan los pesos de las distintas variables originales (longitudes de onda) como una medida de la influencia de éstas en las Variables Latentes del conjunto X. En la Fig. 8a la V.L.#1 caracteriza las diferencias que existen entre los espectros de las distintas muestras de gasolinas y revela que la zona de aromáticos es la que tiene más peso en la predicción de RON y MON. Por otra parte, la V.L. #2 muestra la influencia de algunas variables "de detalle" que afinan más el modelo.

Se ha comprobado como los test de hipótesis basados en el estadístico de Student y el test conjunto denotan que tanto la pendiente como la ordenada en el origen son estadísticamente iguales a la unidad y a cero respectivamente, lo cual es altamente positivo ya que indica:

- 1.- No hay diferencias estadísticamente significativas entre ambos métodos.
- 2.- No hay un error sistemático de base (sesgo) por ser ambos métodos equivalentes estadísticamente.
- 3.- No hay error proporcional entre ambos métodos

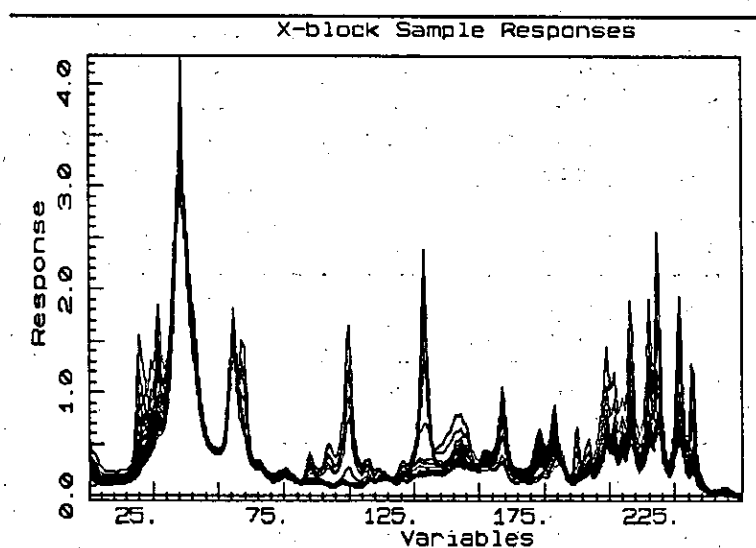


Figura 6: Superposición de muestras tipo FCC

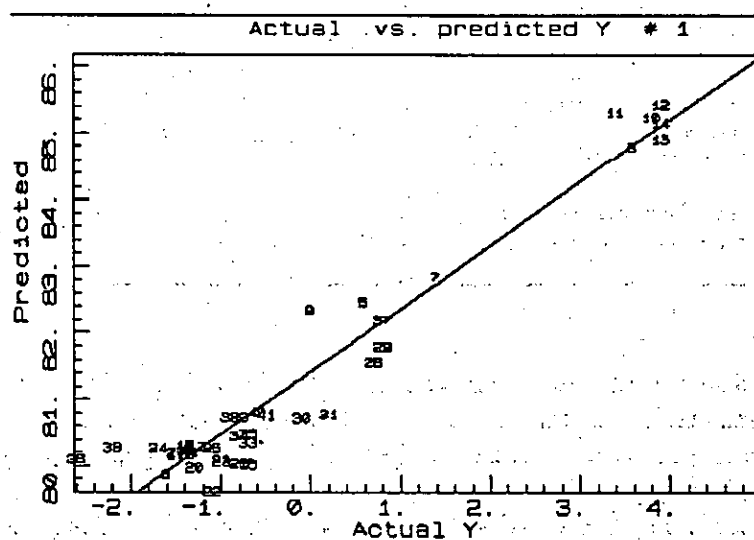


Figura 7: Correlación Valor Real vs Predicho. MON

5.1.3.- Estudio de la operatividad de la calibración

Al objeto de comprobar la bondad del modelo seleccionado se someten diversas muestras a doble análisis mediante el método de ASTM y el aquí propuesto. En la Tabla XI se recogen los resultados:

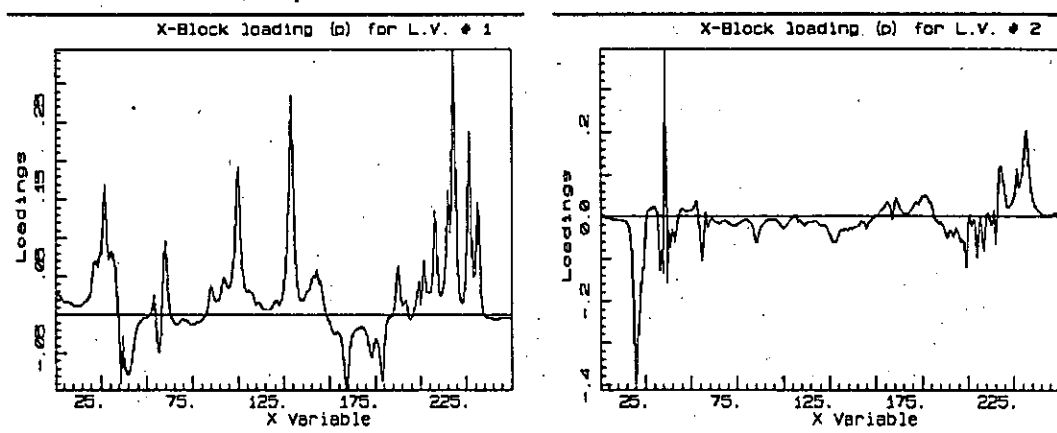


Figura 8: Loadings de las variables (bloque-X) para: primera (a) y segunda (b) Variables latentes

Para un estudio de un total de 152 muestras de seguimiento (validación) el Error Estándar de Predicción (SEP) se calcula como 0,38 ($n=132$ muestras consideradas). Las muestras de prueba abarcan desde el 18-Junio-1992 al 5-Enero-1994.

Un estudio detallado de la Tabla de Seguimiento (Tabla XI) permite ver que hay valores extremos de error marcados con (*). No se ha podido asignar una causa de error definida a dichos valores y por ello se han considerado errores del modelo. Ahora bien, en ningún caso se puede descartar la posibilidad de un error aleatorio en el resultado aportado por el método ASTM debido a alguna de las razones discutidas previamente.

La muestra #79 presenta un alto error asociado y todo ha indicado que se había codificado mal una muestra. Lo más probable es que se tratase de una muestra de Platformado erróneamente tomada como de FCC.

Las muestras #57, 58, 59, 61 y 62 presentan errores altos, así como unos valores de MON anormalmente elevados y que se alejan de los que se habían empleado para establecer el modelo. Son muestras de blending realizadas en días consecutivos (10 al 16 de Junio de 1993).

Se puede comprobar que el modelo produce mayores errores SEP en aquellos valores en los cuales el N.O. es del orden de 81 N.O. Esta circunstancia también se ha encontrado en otros modelos probados. Una posible explicación es que en el conjunto de calibración se tiene tan sólo un 6% de valores del orden de 81 N.O. Bien es cierto que dichos valores no son los más frecuentes en el tipo de gasolinas de este grupo estudiado.

Tabla XI: Seguimiento del modelo 2FMCAL11 (continúa)

MUESTRA	MON REAL	MON PREDICHO	INTERVALO CONF	DIFERENCIA	MUESTRA	MON REAL	MON PREDICHO	INTERVALO CONF	DIFERENCIA
1	80.1	79.9	0.18	- 0.2	57	81.7	80.6	0.24	- 1.1 a
2	80.4	80.2	0.17	- 0.3	58	81.3	80.6	0.13	- 0.7 a
3	80.0	80.1	0.14	0.1	59	81.4	80.6	0.17	- 0.8 a
4	80.2	79.8	0.17	- 0.4	60	80.0	80.3	0.20	0.3 a
5	80.3	79.8	0.19	- 0.5	61	81.5	80.4	0.16	- 1.1 a
6	81.1	80.4	0.16	- 0.7	62	81.2	80.3	0.18	- 0.9 a
7	80.0	80.1	0.15	0.1	63	80.2	80.2	0.18	0.0
8	80.3	79.9	0.34	- 0.4	64	79.7	80.2	0.18	0.5
9	80.0	79.8	0.39	- 0.2	65	82.0	81.8	0.22	- 0.2
10	85.6	84.9	0.66	- 0.7	66	80.0	80.3	0.18	0.3
11	79.9	80.1	0.18	0.2	67	80.0	80.3	0.20	0.3
12	80.2	80.2	0.17	0.0	68	80.0	80.3	0.19	0.3
13	80.3	80.2	0.39	- 0.1	69	81.6	80.7	0.17	- 0.9
14	80.0	80.0	0.17	0.0	70	81.2	80.7	0.18	- 0.5
15	80.5	80.1	0.21	0.4	71	80.8	80.6	0.18	- 0.2
16	80.6	80.0	0.16	- 0.6	72	80.9	80.3	0.19	- 0.6
17	80.0	79.3	0.95	- 0.7	73	80.0	80.1	0.20	0.1
18	80.0	80.1	0.17	0.1	74	80.3	80.1	0.19	- 0.2
19	80.0	79.8	0.53	- 0.2	75	80.0	80.1	0.21	0.1
20	82.0	81.6	0.18	- 0.4	76	80.0	80.1	0.21	0.1
21	80.4	80.3	0.18	- 0.1	77	80.9	80.2	0.18	- 0.7
22	81.0	80.5	0.14	- 0.5	78	80.6	80.3	0.18	- 0.4
23	81.6	80.8	0.23	- 0.8	79	85.1	84.0	0.29	- 1.1 **
24	80.3	80.4	0.17	0.1	80	81.0	80.3	0.20	- 0.7
25	80.3	80.5	0.24	0.2	81	80.0	80.3	0.17	0.3
26	80.6	80.5	0.18	- 0.1	82	80.9	80.3	0.16	- 0.6
27	80.6	80.4	0.16	- 0.2	83	80.9	80.3	0.14	- 0.6
28	80.6	80.5	0.15	- 0.1	84	80.4	80.1	0.18	- 0.4
29	80.6	80.5	0.14	- 0.1	85	80.6	80.1	0.21	- 0.5
30	80.2	80.3	0.15	0.1	86	80.7	80.2	0.25	- 0.5
31	80.2	80.3	0.16	0.1	87	80.4	80.2	0.19	- 0.2
32	80.2	80.3	0.13	0.1	88	80.5	80.3	0.25	- 0.2
33	80.2	80.3	0.15	0.1	89	80.6	80.3	0.23	- 0.3
34	80.2	80.3	0.15	0.1	90	80.0	80.1	0.23	0.1
35	80.2	80.3	0.14	0.1	91	81.1	80.2	0.24	- 0.9
36	80.3	80.3	0.15	0.0	92	80.9	80.1	0.20	- 0.8
37	80.3	80.4	0.14	0.1	93	80.6	80.3	0.25	- 0.3
38	80.5	80.4	0.19	- 0.1	94	80.6	80.3	0.25	- 0.3
39	80.5	80.3	0.16	- 0.2	95	80.7	80.2	0.24	- 0.5
40	80.1	80.2	0.17	0.1	96	80.9	80.4	0.23	- 0.5
41	80.0	80.3	0.16	0.3	97	80.7	80.3	0.20	- 0.4
42	78.8	80.0	0.16	0.2	98	80.6	80.3	0.19	- 0.3
43	82.2	81.7	0.20	- 0.5	99	82.8	81.6	0.35	- 1.2 ***
44	80.6	80.7	0.21	0.1	100	82.5	81.6	0.38	- 0.9 ***
45	80.9	80.8	0.21	- 0.1	101	84.0	84.5	0.55	0.5 ***
46	80.9	81.0	0.25	0.1	102	85.4	84.7	0.62	- 0.7 ***
47	82.2	82.3	0.17	0.1	103	81.0	80.2	0.21	- 0.8 ***
48	82.3	82.0	0.33	- 0.3	104	81.0	80.3	0.21	- 0.7
49	82.0	81.7	0.21	- 0.3	105	80.7	80.2	0.18	- 0.5
50	81.0	80.5	0.17	- 0.5	106	80.8	80.2	0.23	- 0.6
51	80.9	80.3	0.20	- 0.6	107	80.8	80.2	0.26	- 0.6
52	80.0	80.2	0.14	0.2	108	80.2	80.2	0.18	0.0
53	80.4	80.4	0.18	0.0	109	80.3	80.1	0.26	- 0.2
54	80.6	80.4	0.11	- 0.2	110	80.5	80.1	0.20	- 0.4
55	80.4	80.6	0.17	0.2	111	80.8	80.2	0.18	- 0.6
56	80.6	80.6	0.13	0.0					

Tabla XI: Seguimiento del modelo 2FMCAL11 (y continuación)

MUESTRA	MON REAL	MON PREDICHO	INTERVALO CONF	DIFERENCIA	MUESTRA	MON REAL	MON PREDICHO	INTERVALO CONF	DIFERENCIA
112	80.9	80.0	0.24	- 0.9 *	134	80.3	79.9	0.40	- 0.4
113	80.8	80.3	0.29	- 0.5	135	80.0	79.9	0.39	- 0.1
114	80.9	80.4	0.32	- 0.5	136	80.8	79.9	0.39	- 0.9 *
115	80.8	80.6	0.32	- 0.2	137	80.7	79.8	0.30	- 0.9 *
116	84.7	84.6	0.55	- 0.1	138	80.3	79.7	0.32	- 0.6
117	85.1	85.0	0.55	- 0.1	139	80.0	80.2	0.93	0.2
118	80.3	80.1	0.24	- 0.2	140	81.0	79.9	0.30	- 1.1 *
119	79.8	79.9	0.32	- 0.1	141	80.9	80.1	0.39	- 0.8
120	80.7	79.9	0.19	- 0.7	142	81.2	80.3	0.70	- 0.9 *
121	80.4	80.0	0.31	- 0.4	143	81.0	79.8	0.35	- 1.2 *
122	80.6	80.1	0.33	- 0.5	144	79.9	80.0	0.36	0.1
123	85.6	84.9	0.45	- 0.7	145	80.3	79.9	0.27	- 0.4
124	80.4	80.1	0.30	- 0.3	146	80.2	80.2	0.30	0.0
125	81.1	80.0	0.31	- 1.1 *	147	79.7	80.0	0.28	0.3
126	80.7	80.1	0.34	- 0.6	148	80.5	80.2	0.27	- 0.3
127	80.5	80.1	0.28	- 0.4	149	80.6	80.2	0.28	- 0.4
128	80.1	80.0	0.32	- 0.1	150	80.0	79.9	0.27	- 0.1
129	80.3	79.9	0.31	- 0.4	151	80.0	80.3	0.35	0.3
130	84.9	84.1	0.49	- 0.8	152	79.8	80.2	0.28	0.4
131	84.9	84.5	0.39	- 0.4					
132	80.6	80.1	0.25	- 0.5					
133	80.9	80.3	0.69	- 0.6					

Las muestras denotadas como (***) no se incluyen en los cálculos del SEP -ver texto-

$SEP^2 = 0.1979$ ($n = 140$) ; $SEP = 0.45$

$SEP^2 = 0.1415$ ($n = 132$) ; $SEP = 0.38$ (sin las denotadas con (*) -ver texto-)

La Tabla XI resalta que el modelo presenta un comportamiento diferenciado: valores inferiores a 81 se predicen de forma excelente pero, en promedio, el SEP aumenta para las muestras con valores superiores a 81 N.O. hasta 0.6 Cabe citar aquí que estas muestras se corresponden en su mayoría con muestras de blending, circunstancia que cabía esperar puesto que no se habían introducido bastantes muestras en el modelo de calibración (ya que en ese momento no se había dispuesto de ellas).

Las muestras # 99, 100, 101, 102 y 103 son muestras descartadas de los estudios del SEP. Corresponden todas ellas a la semana del 4 al 9 de Octubre de 1993 y son, nuevamente, muestras de tanques de blending (medidas "previas" y finales).

El hecho de que en la parte final de la serie de muestras se observe una mayor incidencia de residuales elevados sin poder asignar explicaciones claras, se ha atribuido al fenómeno de "envejecimiento del modelo". Efectivamente, el hecho de que la última muestra introducida en el conjunto de aprendizaje fuera del día 28 de Mayo de 1993 y

la última del conjunto de prueba (#152) del día 5 de Enero de 94 hace pensar en que sería conveniente una actualización parcial del grupo de aprendizaje.

Para estudiar la posible existencia de sesgos entre los métodos, se realiza un test t de Student aplicado a las diferencias entre los resultados para el que se obtiene un valor medio de las diferencias de -0.26 y una $|t_{\text{experimental}}| = 8.39$ que, claramente, supera el valor $t_{\text{tabulado}}(95\%, 2 \text{ colas}, n-1=131) = 1.96$. La conclusión que se deriva de este hecho es que los valores que nos ofrece la nueva metodología son, en promedio, 0.26 N.O. inferiores a lo que predeciría el método ASTM. Es fácil ver a partir de la tabla como la gran mayoría de las diferencias tienen signo negativo lo que permite suponer un envejecimiento del modelo. La solución, aplicada ya con otros objetivos y no presentada aquí, consiste en tomar algunas muestras recientes, introducirlas en el grupo de calibrado y establecer modelos nuevos. Tras esta operación, se consigue un "rejuvenecimiento" del modelo y predicciones más ajustadas.

5.1.4.- Conclusión

Se ha obtenido un modelo predictivo que ofrece valores que con respecto a la metodología clásica produce un sesgo promedio de -0.26 N.O. y un error estándar de predicción en promedio de ± 0.38 N.O. lo cual sitúa los intervalos de confianza (promedio) asociado a los valores dentro del rango permitido por las propias normas ASTM.

A la vista de los datos estudiados, parece que se precisa una frecuencia de actualización del grupo de aprendizaje de entre uno y dos meses.

Mediante este modelo no se deben predecir muestras de blending, siendo necesario establecer modelos diferentes para tratar este tipo de muestras. Otra alternativa podría ser la inclusión de más muestras de blending en el grupo de aprendizaje.

5.2.- MODELO PARA EL RON

5.2.1.- Selección del modelo mas adecuado

Se han empleado 25 muestras para establecer el modelo y 16 muestras para preparar un primer grupo de prueba y estudiar tanto el comportamiento del SEP como establecer una correlación entre el método clásico y el modelo propuesto. Además, 34 muestras formaron una segundo grupo de prueba para estudiar la operatividad del modelo elegido.

En total se dispone de 50 muestras para comprobar el funcionamiento del modelo elegido. Se han empleado muestras de FCC y alguna de BLENDING.

La Tabla XII recoge las características más sobresalientes de diversos modelos estudiados. Tras un período de pruebas, se elige como modelo más adecuado el 2FRCAL01.

Tabla XII: Selección del modelo para el RON

MODELO	COMENTARIOS	SEP (n=16)
2FRCAL	5 variables latentes, sin muestras outliers muestra 13 presenta muy alto residual	0.60
2FRCAL0	4 variables latentes, sin muestras outliers	0.44
2FRCAL01	3 variables latentes, sin muestras outliers	0.41
2FRCAL02	2 variables latentes, sin muestras outliers	0.54
2FRCAL03	1 variable latente, sin muestras outliers	0.84

5.2.2.- Estudio del modelo de calibración elegido

En la Tabla XIII se recogen los estadísticos más interesantes para este modelo de calibración elegido:

A partir de la Figura 9 se puede observar la excelente correlación que existe entre ambos métodos así como la no existencia de muestras que se comporten como anómalos; motivo por el cual todas las muestras iniciales se pueden usar para establecer el modelo. En esta ocasión se presenta tres como el número óptimo de Variables Latentes para el modelo. La primera es altamente significativa tanto para explicar el bloque X como para predecir el bloque Y. Al igual que en el caso de MON, explica las diferencias espectrales entre las muestras típicas de FCC (URG) y las que provienen de los tanques finales. Las variables con mayores loading en la VL son las variables #30 a 40 ($1482-1458\text{ cm}^{-1}$); #95 a 105 ($1212-1182\text{ cm}^{-1}$); #123 a 135 ($1110-1062\text{ cm}^{-1}$) y #190 a 225 ($842-702\text{ cm}^{-1}$), zonas todas ellas donde, claramente, se manifiestan las diferencias espectrales más significativas (Ver Figs. 10a y 10b).

Como sucedía en el caso del MON, las VL simulan "espectros" donde se diferencian las distintas características espectrales de las muestras introducidas en la calibración. Destacar la gran importancia de la V.L. #3 que demuestra la necesidad de su inclusión en el modelo sin que por ello se introduzca ruido o inestabilidad. La V.L.#3 está

fundamentalmente relacionada con la parte central del espectro como lo demuestran las Figuras 10a y 10b, por lo que puede ser la que mejore la predicción de las muestras de blending.. Ahora bien, el hecho de que los loading más importantes tengan valores negativos parece indicar que las estructuras químicas que producen esos picos espectrales no son adecuados para aumentar el N.O. RON (probablemente, estructuras alifáticas).

Tabla XIII: Estadísticos para el modelo del RON

Nº Variables Latentes (V.L.) : 3

Porcentaje de varianza descrita por el modelo

Variables independientes Espectros			Variables dependientes RON	
V.L.	Esta V.L.	Total	Esta V.L.	Total
1	76.25	76.25	85.67	85.67
2	6.99	83.24	8.76	94.43
3	11.59	94.83	1.63	96.07

Regresión de Valor Real (X) vs Valor Predicho (Y):

Recta de regresión: $Y = 3.530 + 0.961 X$

$r = 0.980$ ($r^2 = 0.961$; coeficiente de alienación = 19.75%)

Test de Hipótesis independiente:

Pendiente: $|t_{exp}| = (1-b)/S_b = 0.76$ $t_{(95\%, 2\text{ colas}, n-2=23)} = 2.09$

Ordenada Orig: $|t_{exp}| = (0-a)/S_a = 0.92$

Test de Hipótesis conjunto:

$F_{cal} = 1.60$ $F_{tab, (95\%, 1\text{ cola}, 2, 23)} = 3.42$

Se repite el hecho de que tanto la pendiente como la ordenada en el origen de la recta de regresión de los resultados obtenidos por ambos métodos **no difieren estadísticamente de la unidad y cero respectivamente**. Es decir, no existen sesgos en el método propuesto o errores proporcionales.

5.2.3.- Estudio de la operatividad de la calibración

Al objeto de comprobar la bondad del modelo seleccionado y estudiar su comportamiento se someten diversas muestras a doble análisis mediante el método de ASTM y el aquí propuesto. En la Tabla XIV se recogen los resultados:

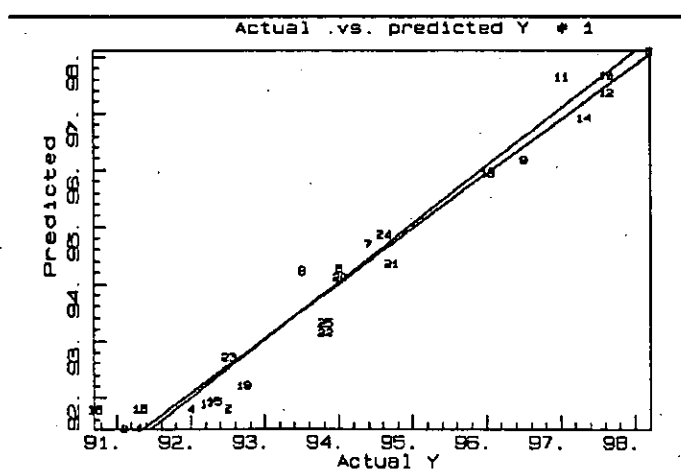


Figura 9: Modelo para el RON, correlación Valor Real vs Predicho

Para un estudio de 50 muestras totales, el SEP se calcula como ± 0.40 N.O. ($n=44$ muestras consideradas). Este valor aumenta hasta 0.46 N.O. si se incluyen las muestras #68, 80, y 140 que presentan los máximos valores de error. La razón de la discrepancia no ha podido ser establecida. Al igual que se hizo en el modelo del MON, las muestras denominadas #99 a 101 no se han incluido en la evaluación del SEP. Son muestras todas ellas de la semana 4-9 Octubre 1993 que se corresponden con medidas "previas" y finales de los tanques de blending.

El hecho de que en este conjunto de datos haya menor número de muestras tanto en el calibrado como en el estudio de operatividad se debe a que es mucho menor el número de muestras de FCC en las que se analizan RON y MON simultáneamente.

Para estudiar la posible existencia de sesgos entre los métodos, se realiza un test t de Student aplicado a las diferencias entre los resultados para el que se obtiene un valor medio de las diferencias de -0.05 y una $|t_{\text{experimental}}| = 0.71$ que, claramente, no supera el valor $t_{\text{tabulado}}(95\%, 2 \text{ colas}, n-1=131) = 2.01$. La conclusión que se deriva de este hecho es que para este modelo, no se aprecia sesgo significativo entre las dos metodologías estudiadas.

5.2.4.- Conclusión

Se ha obtenido un modelo predictivo que ofrece valores comparables con la metodología ASTM, la diferencia promedio (-0.05) no es significativa estadísticamente; se tienen errores estándar de predicción de ± 0.4 N.O. (medidos como SEP) al comprobarlo frente al método oficial. Los estadísticos demuestran que no existe sesgo

entre el método propuesto y el ASTM. En este modelo se observa una mayor estabilidad en el tiempo que en el obtenido para predecir el MON.

Tabla XIV: Seguimiento del modelo 2FRCAL01

MUESTRA	RON REAL	RON PREDICHO	INTERVALO CONF	DIFERENCIA	MUESTRA	RON REAL	RON PREDICHO	INTERVALO CONF	DIFERENCIA
1	91.3	91.9	0.31	0.6	83	92.2	92.3	0.27	0.1
2	91.5	92.3	0.30	0.8	86	92.5	92.2	0.27	- 0.3
3	92.0	92.1	0.24	0.1	87	92.0	92.3	0.24	0.3
4	91.8	91.7	0.28	- 0.1	90	92.5	92.2	0.30	- 0.3
5	91.5	91.6	0.32	0.1	93	93.0	92.4	0.35	- 0.6
6	92.3	92.4	0.28	0.1	99	92.2	93.8	0.43	1.6 a
7	91.5	91.7	0.24	0.2	100	94.5	93.7	0.46	- 0.8 a
8	91.3	91.2	0.53	- 0.1	101	96.2	97.0	0.59	0.8 a
9	90.8	91.0	0.62	0.2	102	97.5	96.9	0.77	- 0.6
20	94.3	94.0	0.28	- 0.3	103	93.0	92.3	0.29	- 0.7
23	93.5	93.3	0.45	- 0.2	106	92.9	92.3	0.32	- 0.6
24	92.5	93.0	0.33	0.5	110	92.7	92.3	0.29	- 0.2
25	92.5	93.1	0.44	0.6	116	97.0	96.7	0.58	- 0.3
38	93.3	92.9	0.34	- 0.4	117	97.0	97.2	0.58	0.1
39	93.3	92.8	0.33	- 0.5	122	93.0	92.3	0.45	0.7
43	94.2	94.3	0.30	0.1	123	97.7	97.2	0.46	- 0.5
49	94.1	94.2	0.32	0.1	126	92.9	92.3	0.47	- 0.6
56	93.2	93.0	0.29	- 0.2	130	96.9	96.4	0.58	- 0.5
59	93.0	93.0	0.30	0.0	131	96.8	96.8	0.42	0.0
65	93.9	94.4	0.31	0.5	132	92.5	92.3	0.34	- 0.2
68	91.9	92.8	0.39	0.9 *	134	92.3	92.3	0.53	0.0
72	92.6	92.4	0.38	- 0.2	140	93.1	92.1	0.41	- 1.0 *
77	92.4	92.4	0.34	0.0	145	92.0	92.1	0.36	0.1
78	92.7	92.4	0.35	- 0.3	151	92.1	92.5	0.46	0.4
79	96.0	96.2	0.36	0.2					
80	93.4	92.4	0.40	- 1.0 *					

Las muestras denotadas como (a) no se incluyen en los cálculos del SEP -ver texto-

$SEP^2 = 0.2082$ (n = 47) ; $SEP = 0.46$

$SEP^2 = 0.1515$ (n = 44) ; $SEP = 0.40$ (sin las denotadas con (*) ni (a)) -ver texto-

Todo indica que el método es adecuado si bien sería preferible disponer de mayor número de muestras que abarquen un período mayor de producción para ratificar finalmente.

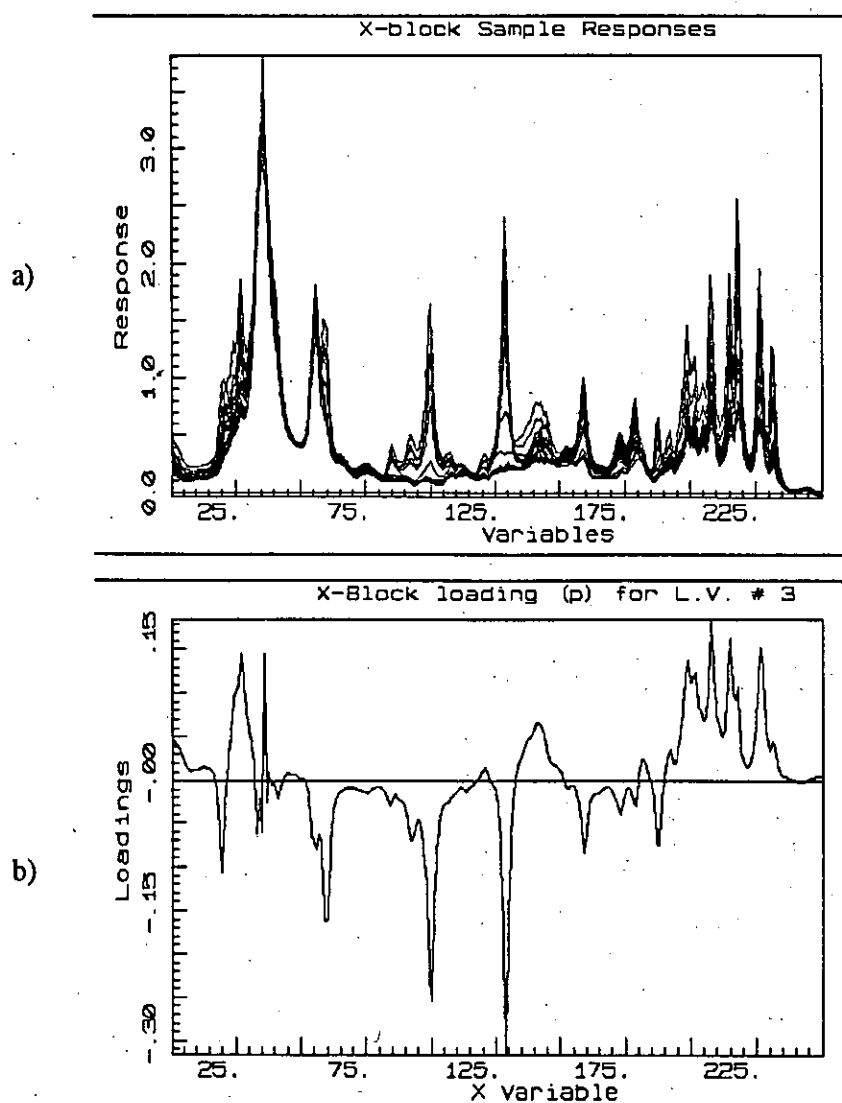


Figura 10: (a) Espectros de calibración (b) La VL#3 explica, principalmente, diferencias en la zona espectroscópica central

5.3.- MODELO PARA DETERMINAR SIMULTANEAMENTE RON Y MON

5.3.1.- Selección del modelo más adecuado

Las muestras empleadas en este modelo coinciden con las antes consideradas para el modelo de sólo-RON. (25 para calibración; 16 como primer grupo de prueba y 34 como segundo grupo de prueba). Los resultados más sobresalientes para llegar a un selección del modelo se recogen en la Tabla XV.

El estudio se basa en PLS-2 block (PLS de dos bloques) ya que predecimos simultáneamente dos parámetros lo cual, en caso de conducir a un modelo satisfactorio, presenta obvias ventajas. El modelo elegido es 2FRMCAL9 porque tiene un menor número de variables latentes y predice mejor el MON, el cual se ha considerado como variable a predecir de forma más estricta. Teniendo en cuenta ésto, se ha comprobado que el modelo es menos inestable con 2 variables latentes que con 3, de ahí que sea el elegido.

Tabla XV: Selección del modelo para predecir simultáneamente RON y MON

MODELO	COMENTARIOS	SEP (n=16)
FRMCAL	4 variables latentes, sin muestras anómalas no parece que haya que descartar muestras	RON = 0.43 MON = 0.42
2FRMCAL0	3 variables latentes, sin muestras anómalas	RON = 0.43 MON = 0.39
2FRMCAL9	2 variables latentes, sin muestras anómalas	RON = 0.46 MON = 0.34
2FRMCAL1	1 variable latente, sin muestras anómalas	RON = 0.79 MON = 0.72

5.3.2.- Estudio del modelo de calibración elegido

En la Tabla XVI se presentan los estadísticos más interesantes para evaluar este modelo. Al igual que sucede para el modelo de sólo-RON, no se aprecian muestras que se comporten como anómalas en ninguno de los diversos modelos considerados por lo cual todas las muestras se introducen en el modelo de calibración. De las Figuras 11a y 11b se puede apreciar el buen comportamiento del modelo al predecir tanto el RON como el MON.

Tabla XVI: Estadísticos para el modelo de RON y MON

N° Variables Latentes (V.L.): 2
Porcentaje de varianza descrita por el modelo

Variables independientes Espectros			Variables dependientes RON y MON	
V.L.	Esta V.L.	Total	Esta V.L.	Total
1	76.27	76.27	88.95	88.95
2	5.52	81.80	6.42	95.37

Regresión de Valor Real (X) vs Valor Predicho (Y):

RON

Recta de regresión: $Y = 4.23 + 0.955 X$

$r = 0.977$ ($r^2 = 0.955$; coeficiente de alienación = 21.21 %)

Test de Hipótesis independiente:

Pendiente: $|t_{exp}| = (1-b)/S_b = 1.02$ $t_{95\%, n-2=23} = 1.714$

Ordenada Orig: $|t_{exp}| = (0-a)/S_a = 1.02$

Test de Hipótesis conjunto:

$F_{cal} = 0.54$ $F_{0.95\%, 1 coh., 2, 23} = 3.42$

MON

Recta de regresión: $Y = 3.92 + 0.952 X$

$r = 0.976$ ($r^2 = 0.952$; coeficiente de alienación = 21.91 %)

Test de Hipótesis independiente:

Pendiente: $|t_{exp}| = (1-b)/S_b = 1.14$ $t_{95\%, 2 cohs., n-2=23} = 1.714$

Ordenada Orig: $|t_{exp}| = (0-a)/S_a = 1.14$

Test de Hipótesis conjunto:

$F_{cal} = 0.61$ $F_{0.95\%, 1 coh., 2, 23} = 3.42$

El modelo seleccionado (2FRMCAL9) presenta dos variables latentes como número óptimo. Esto se debe a que, como se acaba de explicar, interesa dar prioridad a las predicciones de MON a pesar de empeorar levemente las del RON. Así, se ha preferido al modelo denominado 2FRMCAL0. El hecho de introducir la tercera variable latente producía demasiada inestabilidad en el modelo a la hora de predecir el MON; se lograban buenas predicciones con el RON pero las de MON empeoraban, en general, bastante.

Se puede apreciar como las rectas de correlación de este modelo no son significativamente diferentes a las obtenidas en cada uno de los modelos independientes seleccionados. De hecho, se observa como ni las pendientes ni las ordenadas en el origen difieren estadísticamente de la unidad o de cero respectivamente. Como en ninguno de los modelos hay diferencias con respecto a la unidad o al cero, se puede afirmar también que los dos posibles modelos que se han diseñado para predecir los números de octano (sólo-RON y RON & MON) son estadísticamente equivalentes. Lo mismo sucede con los dos estudiados para el MON.

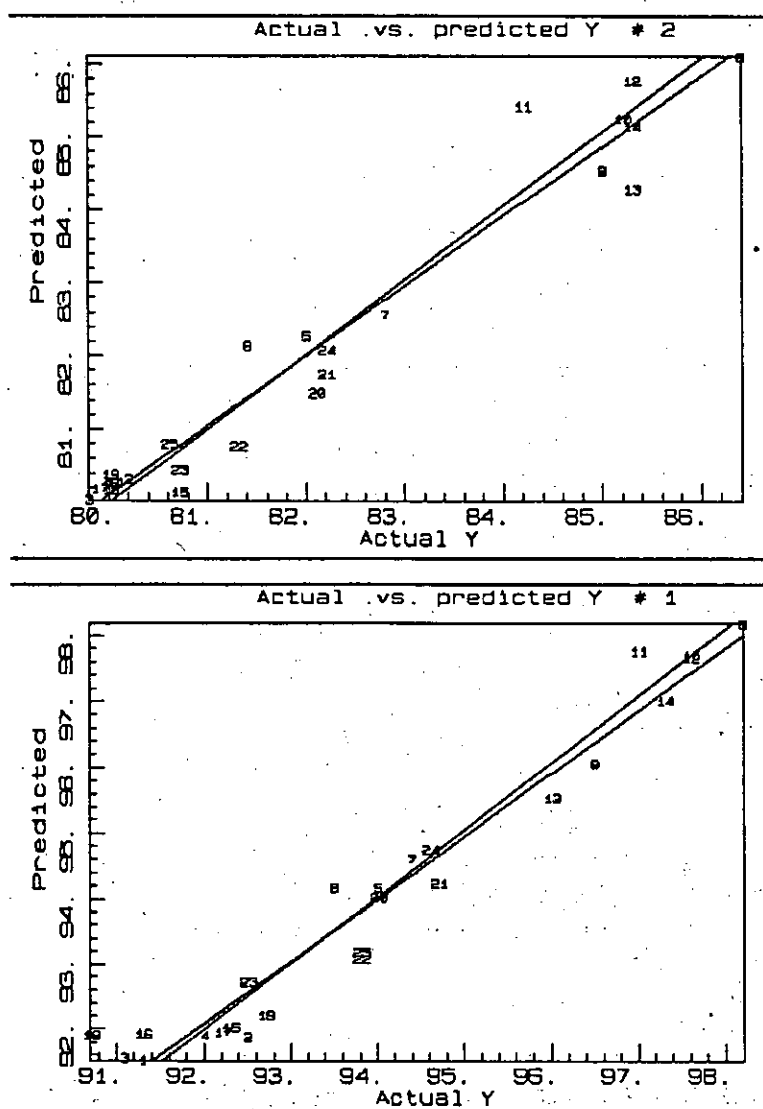


Figura 11: Correlación Valor Real vs Valor Predicho (a) MON
(b) RON

Esto trae consigo una consecuencia importante y es la posibilidad de usar un mismo modelo global en lugar de emplear dos separados para predecir al mismo tiempo ambos números de octano, RON & MON.

5.3.3.- Estudio de la operatividad de la calibración

Al objeto de comprobar la bondad del modelo seleccionado y estudiar su comportamiento se someten diversas muestras a doble análisis mediante el método de ASTM y el aquí propuesto. En la Tabla XVII se recogen los resultados:

Tabla XVII: Seguimiento del modelo 2FRMCAL9

MUESTRA	RON				MON			
	REAL	PREDICHO	INT.CONF.	DIFERENCIA	REAL	PREDICHO	INT.CONF.	DIFERENCIA
1	91.3	92.0	0.31	0.7	80.1	80.1	0.23	0.0
2	91.5	92.3	0.30	0.8	80.4	80.3	0.22	-0.1
3	92.0	92.2	0.24	0.2	80.0	80.3	0.20	0.3
4	91.8	91.8	0.28	0.0	80.2	80.0	0.23	-0.2
5	91.5	91.7	0.32	0.2	80.3	79.9	0.25	-0.4
6	92.3	92.4	0.28	0.1	81.1	80.4	0.20	0.7
7	91.5	91.8	0.22	0.3	80.0	80.2	0.22	0.2
8	91.3	91.3	0.50	0.0	80.3	80.0	0.40	-0.3
9	90.8	91.1	0.57	0.3	80.0	79.9	0.43	-0.1
20	94.3	94.0	0.26	-0.3	82.0	81.5	0.24	-0.5
23	93.5	93.2	0.42	-0.3	81.6	80.8	0.29	-0.8
24	92.5	92.9	0.39	0.4	80.3	80.6	0.29	0.3
25	92.5	93.1	0.42	-0.6	80.3	80.6	0.24	0.3
38	93.3	92.9	0.33	-0.4	80.5	80.5	0.30	0.0
39	93.3	92.7	0.32	-0.6	80.5	80.5	0.26	0.0
43	94.2	94.2	0.28	0.0	82.2	81.7	0.27	-0.5
49	94.1	94.1	0.30	0.0	82.0	81.7	0.27	-0.3
56	93.2	92.9	0.28	-0.3	80.6	80.7	0.24	0.1
59	93.0	92.9	0.30	-0.1	81.4	80.6	0.27	-0.8
65	93.9	94.3	0.32	0.4	82.0	81.8	0.29	-0.2
68	91.9	92.8	0.38	0.9 *	80.0	80.4	0.32	0.4
72	92.6	92.4	0.37	-0.2	80.9	80.4	0.23	-0.5
77	92.4	92.4	0.33	0.0	80.9	80.3	0.22	-0.6
78	92.7	92.5	0.34	-0.2	80.6	80.4	0.23	-0.2
79	96.0	96.2	0.38	0.2	85.1	84.1	0.28	-1.0 *
80	93.4	92.5	0.38	-0.9 *	81.0	80.4	0.23	-0.6
83	92.2	92.3	0.27	0.1	80.9	80.3	0.20	-0.6
86	92.5	92.3	0.33	-0.2	80.7	80.2	0.27	-0.5
87	92.0	92.3	0.35	0.3	80.4	80.3	0.23	-0.1
90	92.5	92.3	0.30	-0.2	80.0	80.2	0.23	0.2
93	93.0	92.4	0.33	-0.6	80.6	80.4	0.21	-0.2
99	92.2	93.8	0.41	1.6 a	82.8	81.6	0.26	-1.3 a
100	94.5	93.7	0.44	-0.8 a	82.5	81.5	0.26	-1.0 a
101	96.2	97.2	0.57	1.0 a	84.0	85.1	0.52	1.1 a
102	97.5	97.2	0.71	-0.3	85.4	85.3	0.65	-0.1
103	93.0	92.3	0.28	-0.7	81.0	80.3	0.20	-0.7
106	92.9	92.3	0.32	-0.6	80.8	80.3	0.22	-0.5
110	92.5	92.3	0.29	-0.2	80.5	80.2	0.22	-0.3
116	97.0	97.0	0.58	0.0	84.7	84.9	0.52	0.2
117	97.1	97.4	0.59	0.3	85.1	85.2	0.52	0.1
122	93.0	92.3	0.43	-0.7	80.6	80.3	0.26	-0.3
123	97.7	97.4	0.49	-0.3	85.6	85.0	0.38	-0.6
126	92.9	92.3	0.44	-0.6	80.7	80.2	0.27	-0.5
130	96.9	96.5	0.58	-0.4	84.9	84.0	0.40	-0.9 *
131	96.8	96.9	0.45	0.1	84.9	84.5	0.33	-0.4
132	92.5	92.4	0.35	-0.1	80.6	80.2	0.27	-0.4
134	92.3	92.4	0.53	0.1	80.3	80.1	0.35	-0.2
140	93.1	92.2	0.41	-0.9	81.1	80.1	0.29	-1.0 *
145	92.0	92.2	0.37	0.2	80.3	80.1	0.27	-0.2
151	92.1	92.6	0.47	0.5	80.0	80.3	0.30	0.3

RON: $SEP^2 = 0.2037$ ($n = 47$); $SEP = 0.45$ (excepto muestras marcadas con (a)) $SEP^2 = 0.1543$ ($n = 45$); $SEP = 0.39$ (sin muestras denotadas con (*) ni (a))MON: $SEP^2 = 0.2015$ ($n = 47$); $SEP = 0.45$ (excepto muestras marcadas con (a)) $SEP^2 = 0.1594$ ($n = 44$); $SEP = 0.40$ (sin muestras denotadas con (*) ni (a))

Para un conjunto de seguimiento de 50 muestras, el SEP para el RON se establece en 0.39 N.O. y el SEP para el MON en 0.40 N.O. En el caso del MON, se observan varios hechos destacables.

- a.- La muestra #79 (dato del MON) es la que en el conjunto de datos para el modelo de sólo-MON se había revelado como un error de codificación.
- b.- Se produce una significativa mejora en la predicción de las muestras cuyo N.O. MON es del orden de 81. Este era el principal problema encontrado en el modelo de sólo-MON. Una posible razón para esta mejora está en que a algunas de estas muestras no se les analizó el RON y, por ello, no están presentes en los conjuntos aquí tratados.

En cuanto al RON, las muestras #68 y #80 son las mismas que producían problemas en el conjunto de sólo-RON. Tres muestras (# 99, 100 y 101) se corresponden con tanques de blending en preparación por lo que aquí no se predicen bien.

Se logran errores estándar de predicción bastante pequeños tanto para RON como para MON si bien, se observa un ligero empeoramiento del SEP del RON con respecto al alcanzado en el modelo de sólo-RON. Esto no es de extrañar puesto que el modelo 2FRMCAL9 se eligió preferentemente al 2FRMCAL0 porque reducía el SEP del MON al pesar de empeorar ligeramente el del RON.

Para estudiar la posible existencia de sesgos entre los métodos, se realiza un test t de Student aplicado a las diferencias entre los resultados. En el caso de las predicciones para RON, se obtiene un valor medio de las diferencias de -0.09 y una $|t_{\text{experimental}}| = 1.52$ que no supera el valor $t_{\text{tabulado}(95\%, 2 \text{ colas}, n-1=43)} = 2.02$. Para el MON, se obtiene un valor medio de las diferencias de -0.21 y un valor de $|t_{\text{experimental}}| = 3.91$ que supera al valor $t_{\text{tabulado}(95\%, 2 \text{ colas}, n-1=44)} = 2.02$.

5.3.4.- Conclusión

El modelo PLS-2 block de predicción combinado RON-MON se revela como adecuado para la predicción simultánea de dichos índices (con ventajas en cuanto a comodidad y rapidez). Se recomienda no emplearlo para estudiar muestras de blending.

Las conclusiones que se derivan de aquí coinciden claramente con lo estudiado en cada uno de los modelos donde sólo se predice el RON o el MON. Se confirma que el método FT-IR produce valores para el MON que (en promedio) son inferiores en 0.21 N.O. a los que se podrían obtener empleando la metodología clásica. A la hora de predecir el RON, se obtiene una diferencia media (-0.09 N.O.) que no es significativa estadísticamente. Estas conclusiones deberían confirmarse más extensamente incluyendo más muestras en los conjuntos de prueba.

6.- MODELIZACION DE NAFTAS DE TIPO PLATFORMADO

El segundo tipo de muestras en las cuales se ha estudiado la determinación de RON y MON ha sido el conjunto de productos obtenidos a las salidas de las unidades de Reformado Catalítico (naftas de tipo Platformado). Cabe destacar dos grandes circunstancias, primera un número mayor de muestras puesto que diariamente se analizan dos muestras de Platformado (Unidades 1 y 2).

La segunda, no prevista en un principio, fue la mayor complejidad intrínseca de este tipo de gasolinas. De hecho, han sido muchos los modelos propuestos y descartados. Al igual que en el caso de FCC, sólo se plasmarán las etapas finales y los últimos modelos. En especial, destacar la dificultad predictiva que se encontró para el RON. La razón última puede estar en varias características:

- 1.- Mayor variabilidad "natural" de las muestras debido al hecho de considerar dos unidades de producción. Las diferentes condiciones de operación de las unidades, añaden dificultad de estudio.
- 2.- Se abarcan tiempos de estudio más amplios, con lo que la variabilidad que se recoge es mayor.
- 3.- Del gran número de modelos propuestos sólo se indican sus características esenciales y sólo se estudiarán con detalle los más satisfactorios.

Las muestras incluidas en este estudio son las obtenidas a la salida directa de las unidades de Platformado. La Tabla XVIII indica la distribución de las mismas.

Se han preparado tres modelos para predecir sólo el MON, sólo el RON y el RON y MON conjuntamente. Las muestras de los dos últimos conjuntos son las mismas entre sí aunque no con respecto al primero (el cual incluye más muestras).

Tabla XVIII: Distribución de las muestras empleadas en los estudios para gasolinas de Platformado.

ORIGEN	Platf. 1	Platf. 2	SUMA TOTAL
N° MUESTRAS PARA CALIBRACION	38	35	73
N° MUESTRAS USADAS PARA VERIFICACION	112	139	251
TOTAL	140	174	314

6.1.- MODELO GENERAL PARA EL MON

Se empleó un conjunto inicial de 62 muestras para calibrar y establecer con ellas el posible modelo más adecuado. El primer conjunto de prueba constaba de 46 muestras incorreladas con las anteriores. En la primera serie de modelos (Ver Tabla XIX) se había alcanzado un modelo con un SEP mínimo para el primer conjunto de prueba pero al ampliar el número de muestras de seguimiento fueron empeorando las predicciones. Se incluyeron nuevas muestras en el grupo de aprendizaje y se repite y prolonga el estudio.

Tabla XIX: Modelos predictivos para el MON, primera serie de estudios

MODELO	COMENTARIOS (N° VL)[n=41]	SEP (n=26)
PMCAL	8 V.L., datos originales muestras 6, 24 y 39 se comportan como anómalas muy claramente	0.69
PMCAL2	7 V.L., datos originales sin muestras 6, 24 y 39; la muestra 6, 11 y 34 dan problemas	0.47
PMCAL3	7 V.L., datos originales sin muestras 24 y 39; las muestras 6, 7, 12, 32 producen altos residuales y altas dependencias en las variables latentes	0.53
Por tanto	Parece más adecuado incidir en el modelo PMCAL2; otras mejores intentadas con PMCAL3 producen SEP peores que PMCAL2	
PMCAL22	6 V.L., datos idem. que PMCAL2, muestras 21,22,25,26 y 34 dan altos leverages	0.45
PMCAL222	5 V.L., datos idem. que PMCAL 2, muestras 21,25 y 34 poseen alto leverage.	0.44
PMCAL223	4 V.L., datos idem. que PMCAL2, muestras 21,25,34 dan problemas	0.36
PMCAL224	3 V.L., datos idem. que PMCAL2, hay diversas muestras que parece que dan problemas, ninguna es anómalo claro.	0.40
PMCAL225	2 V.L., datos idem. que PMCAL2, muestras 8,18,21,25,33,34 tienen altos leverages.	0.55
Por tanto	Se selecciona PMCAL224 porque a pesar de producir un SEP algo peor y PMCAL223, tiene menos VL que puedan producir inestabilidad en el modelo.	

El seguimiento del modelo PMCAL224 condujo a la conclusión de que algo fallaba en el mismo porque los SEP ascendían a promedios de 0,7 y superiores. También se observó que había conjuntos de muestras que se predecían muy bien ($SEP \approx 0,25$ o inferiores) y otras muy mal ($SEP \approx 0,7$ o superiores). Dado que otros modelos intentados conducían a conclusiones idénticas, se repitieron los estudios.

De esta forma, se constituyó la segunda serie de modelos que tampoco condujo, a la larga, a predicciones satisfactorias (para ella, el número de muestras de aprendizaje era de 60 y el del grupo de prueba era de 84). Al igual que se acaba de reseñar, al llegar a

un determinado punto, las muestras se predicen mal. En esta nueva serie de estudios los SEP alcanzados en los grupos de prueba no son totalmente negativos ya que podrían considerarse incluso como aceptables. No obstante, no se estaba totalmente satisfecho con el hecho de trabajar simultáneamente con dos bloques de muestras en cuanto a la capacidad predictiva.

La decisión final, ha sido manejar diferentes modelos predictivos para cada tipo de muestras de Platformado. La Tabla XX resume algunos modelos de la segunda serie de estudios. Un primer conjunto de prueba disponía de 60 muestras; un segundo de 24.

Tabla XX: Modelos predictivos para el MON, segunda serie de estudios

MODELO	COMENTARIOS	SEP (n=60) (n=24)
2PMCAL13	5 V.L., datos originales sin muestras 4,9,18,49	0.39 0.51
2PMCAL14	5 V.L., datos idem. 2PMCAL13 sin muestras 26,36	0.42 0.53
2PMCAL15	6 V.L., datos idem. 2PMCAL13	0.36 0.41
2PMCAL16	7 V.L., datos idem. 2PMCAL13	0.35 0.54

Se aprecia como las muestras del segundo conjunto de prueba empeoran el SEP parcial; probablemente porque son algo diferentes a las consideradas en el conjunto de calibración. Se hizo preciso, en consecuencia, un estudio más profundo del modelo seleccionado (2PMCAL13, con 5VL).

La Figura 12 representa los objetos en el espacio de las dos primeras VL en el grupo de los predictores y permite apreciar una clarísima diferenciación entre dos grupos de muestras. Investigaciones realizadas denotaron que la diferenciación no era atribuible a una división Platformado 1 versus Platformado 2; ni a un origen común de muestras.

Al comparar los espectros de diferentes muestras situadas en los dos grupos, se observaron diferencias espectrales significativas que son manifiestas en la parte derecha del espectro (menor número de ondas, 700-600 cm^{-1}), la posible explicación desde el punto de vista químico y basado en la asignación típica de bandas en esta zona parece indicar la dominancia en esta zona de características estructurales de tipo aromático.

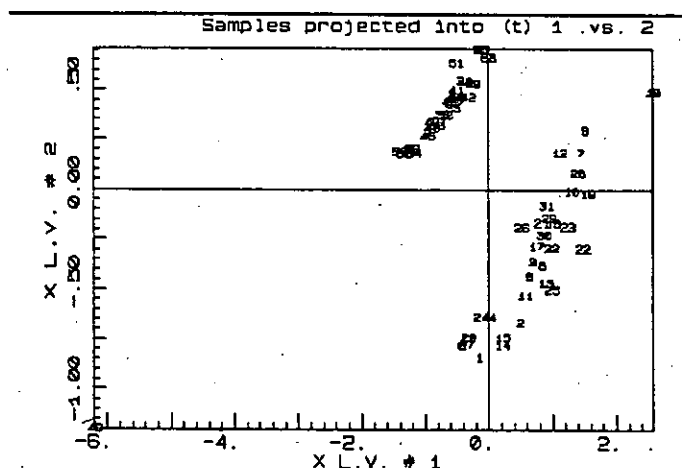


Figura 12: Muestras en el subespacio de scores (variables predictoras) de las dos primeras VL

En colaboración con el personal de las plantas productivas, la explicación más plausible a este efecto que se ha encontrado radicaría en las distintas condiciones de operación de las unidades, lo cual produce gasolinas de características diferentes. A lo largo del período de toma de muestras posteriores a este hallazgo se vió que este efecto se repetía varias veces.

La Figura 13 ilustra estas diferencias. La experiencia ganada con posterioridad a este hallazgo demuestra que, en general, la asignación a uno de los dos grupo es sencilla a simple vista en cuanto se realiza el espectro de infrarrojos y se obtiene el espectro promedio en la pantalla del ordenador que controla el equipo de FT-IR. En caso de duda, se encontró una regla empírica que podía ayudar a la asignación.

Al grupo de la izquierda superior de la Figura 12 (que presenta las bandas de absorción más bajas) se le llamó A y al inferior (con las bandas de absorción más grandes), se le llamó B. El grupo A se caracterizaba (en oposición al B) por poseer picos de absorbancia:

- (a) Menores de 1,5 a 768 cm^{-1}
- (b) Menores de 2,2 a 728 cm^{-1}
- (c) Menores de 1,7 a 1490 cm^{-1}
- (d) Carecer de pico definido a 1520 cm^{-1} .

La mayor parte de las muestras producidas en la refinería en la época de los estudios son de "tipo B"; tan sólo 27 fueron de "tipo A", las cuales se agruparon no en días aislados sino en series o rachas de 5 o 7 días. Esto hace pensar en la adaptación (reajustes) de las unidades productivas a algún tipo de requerimientos de producción, mercado, etc.

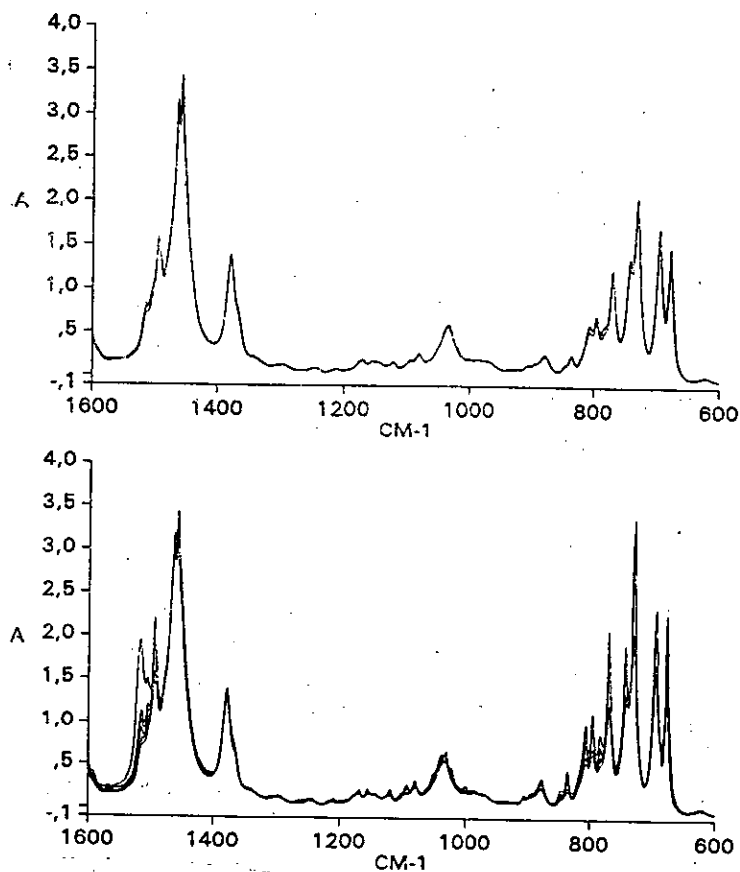


Figura 13: Diferenciación de las muestras según su espectro

La decisión final adoptada en esta Memoria fue desarrollar dos modelos diferentes para predecir los octanajes de las gasolinas de tipo A y otra para el tipo B.

6.2.- MODELO PARA EL MON DE GASOLINAS PLATFORMADAS DE "TIPO A"

Se dispone de 31 muestras en el grupo de aprendizaje y 75 en el de prueba (un primer grupo de prueba de 60, más 17 posteriores).

6.2.1.- Selección del modelo más adecuado

La Tabla XXI muestra las características más sobresalientes de algunos de los modelos estudiados (31 muestras en el grupo de aprendizaje).

Para los modelos APMCAL0 hasta APMCAL4, no se da un valor de SEP ya que éste no es significativo. El problema que surge es que si bien las muestras #1 a 46 se predicen satisfactoriamente ($SEP \approx 0,3$) con casi todos los modelos; las muestras 47 a 75 se predicen de forma inaceptable ($SEP \approx 1,2$) (datos no presentados).

Tabla XXI: Modelos predictivos para el MON, Gasolinas "tipo A".

MODELO	COMENTARIOS	SEP (n=58)
APMCAL	2 V.L., datos originales la muestra 20 es un anómalo muy claro; las muestras 1,2,3 no es tan obvio (Ver Fig.)	--
APMCAL1	4 V.L., datos originales sin muestras 1,2,3,20; muestra 6 posee un alto residual en el modelo; muestra 18 un alto leverage	1,05
APMCAL11	5 V.L., datos idem. APMCAL1; muestra 6 posee un alto residual.	1,2
APMCAL12	6 V.L., datos idem. APMCAL1; aparentemente no hay anómalos.	1,69
APMCAL10	3 V.L.; datos idem. APMCAL1; muestra 6, alto residual; la muestra 8 es un anómalo.	1.1
APMCAL2	1 V.L.; datos idem. APMCAL1 sin muestras 6, 18; usando mayor número de variables latentes el SEP empeora.	(Ver texto)
APMCAL0	3 V.L.; datos originales sin muestra 20; muestra 9 parece ser un anómalo	(Ver texto)
APMCAL01	2 V.L.; datos idem. APMCAL0; muestra 9 tiene un alto leverage	(Ver texto)
APMCAL02	4 V.L.; datos idem. APMCAL0	(Ver texto)
APMCAL4	4 V.L.; datos idem. APMCAL0 sin muestra 9.	(Ver texto)
Otros modelos con diferente número de variables latentes dan SEP similares		(Ver texto)

La explicación más plausible es el "envejecimiento" del modelo que se había preparado para la calibración. Efectivamente, las muestras incluidas en el grupo de aprendizaje eran anteriores al 07 de Diciembre de 1992 mientras que las muestras finales de la serie de prueba fueron tomadas desde Abril a Julio de 1993.

Dado que era imposible la correcta predicción de este último grupo de muestras, se introdujeron nueve de las mismas en el grupo de aprendizaje. Así, el número total de muestras en el grupo de calibración fue de 39. El grupo de prueba pasó a tener 66.

La búsqueda de un nuevo modelo predictivo adecuado se resume en la Tabla XXII.

Tabla XXII: Modelos predictivos para el MON, Gasolinas "tipo A"

MODELO	COMENTARIOS	SEP (n=66)
APMCAL5	3 variables latentes, conjunto completo muestras.	0.37
APMCAL50	2 variables latentes, datos idem. APMCAL5	0.41
APMCAL51	4 variables latentes, datos idem APMCAL5	0.33
APMCAL52	5 variables latentes, datos idem. APMCAL5	0.33

Se puede apreciar que tras renovar el grupo de calibrado, los resultados son excelentes prácticamente en todos los modelos. Se ha seleccionado el modelo definido como APMCAL51 (4VL) y no 2PMCAL52 (5VL) para no incluir fenómenos de inestabilidad en la capacidad predictiva (lo cual se logra aceptando menos variables). En dos muestras adicionales elegidas de forma aleatoria (obtenidas posteriormente a este trabajo), los errores fueron 0 y 0.1 por lo que el modelo parece funcionar bien.

6.2.2.- Estudio del modelo

En la Tabla XXIII se recogen los estadísticos más interesantes para este modelo.

Destaca el bajo coeficiente de correlación que se alcanza al regresionar los valores predichos sobre los considerados como reales, así como el alto coeficiente de alienación de dicha regresión.

La Figura 14 representa dichos valores y permite apreciar como la recta obtenida difiere bastante de la que tendría pendiente 1 y ordenada en el origen 0. Incluyendo más variables latentes en el modelo se logran mejorar ambas circunstancias pero se empeora la capacidad predictiva. Los estadísticos de la Tabla XXIII indican que de ninguna forma, ordenada y pendiente son estadísticamente iguales a 0 y 1 respectivamente.

En cuanto al estudio de las V.L y su posible relación con estructuras químicas, la primera variable latente está claramente asociada a las longitudes de onda situadas entre 700 y 600 cm^{-1} lo cual parece apuntar hacia una mayor influencia positiva de grupos aromáticos en el MON.

La segunda variable latente tiene también esa participación (menos marcada). Las variables latentes #3 y 4 parecen asociarse a diferencias espectrales particulares entre las diferentes muestras (Ver Figura 15).

Tabla XXIII: Estadísticos para el modelo APMCAL51

N° Variables Latentes (V.L.) : 4

Porcentaje de varianza descrita por el modelo

Variables independientes Espectros			Variables dependientes MON	
V.L.	Esta V.L.	Total	Esta V.L.	Total
1	64.81	64.81	30.36	30.36
2	12.72	77.53	18.63	49.00
3	5.83	83.36	9.37	58.37
4	7.69	91.05	3.98	62.35

Regresión de Valor Real (X) vs Valor Predicho (Y):

Recta de regresión: $Y = 32.6 + 0.623 X$

Error Estándar de Calibración (SEC) = 0.350

 $r = 0.790$ ($r^2 = 0.6241$; coeficiente de alienación = 61.3%)

Test de Hipótesis independientes:

Pendiente: $|t_{\text{exp}}| = (1-b)/S_b = 4.74$ $t_{(95\%, 2 \text{ coh.}, n-2=37)} \approx 2.03$ Ordenada Orig: $|t_{\text{exp}}| = (0-a)/S_a = 4.74$

Test de Hipótesis conjunto:

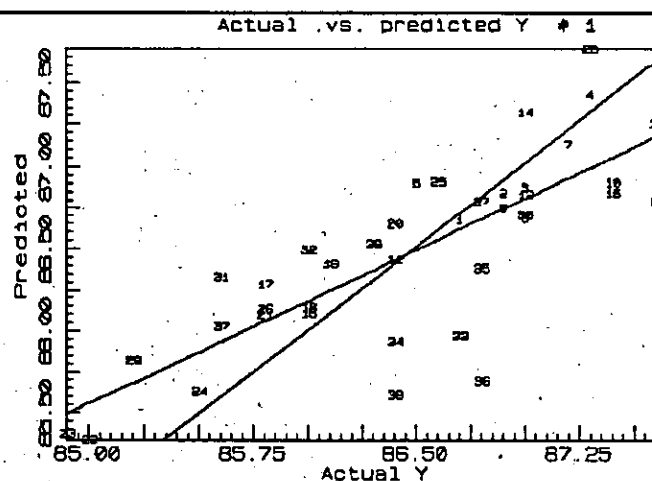
 $F_{\text{cal}} = 11.26$ $F_{\text{tab}(95\%, 1 \text{ coh.}, 2, 37)} \approx 3.26$ 

Figura 14: Regresión Valor Real vs Valor Predicho, Gasolinas "tipo A"

6.2.3.- Estudio de la operatividad del calibrado

La Tabla XXIV muestra el comportamiento del modelo seleccionado. Se aprecia un buen comportamiento predictivo excepto en dos ocasiones. La muestra #36 resultó ser una muestra de tipo FCC que se había introducido incorrectamente en el archivo, algo que

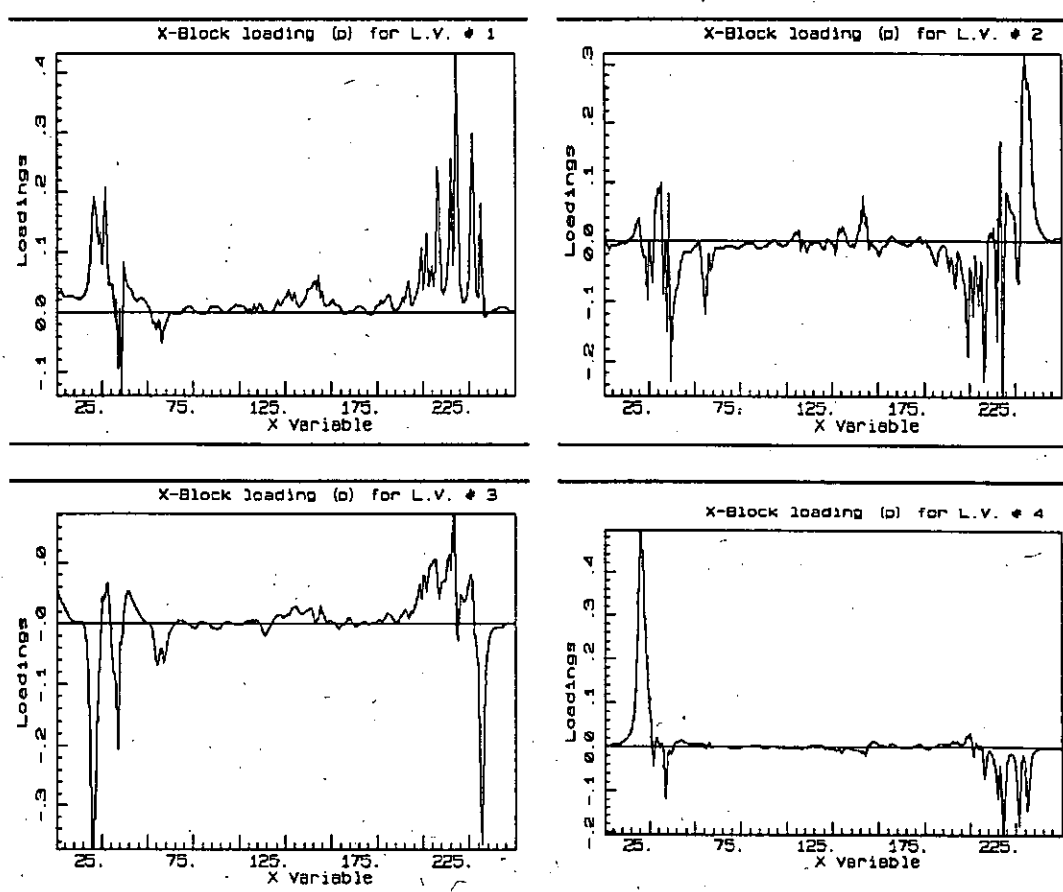


Figura 15: Relación entre Variable Latente y estructura química. Gasolinas "tipo A"
(a) 1^a (b) 2^a (c) 3^a (d) 4^a

se sospechó al observar el límite de confianza asociado y que se confirmó posteriormente. Estudiando en mayor profundidad las muestras #50, 51, 52 se han revelado como muestras de tipo B, mal clasificadas como de tipo A en un primer momento. La #47 no tiene una razón bien establecida.

La aplicación del test t de Student a las diferencias de valores nos proporciona una diferencia media de -0.02 y un valor de $|t_{\text{experimental}}| = 0.34$ el cual es claramente inferior al $t_{\text{tabulado}} (95\%, 2 \text{ colas}, n-1=60) = 1.96$. La conclusión que se deriva de aquí es que no existe evidencia de sesgos al aplicar el método propuesto con respecto al método clásico.

Tabla XXIV: Seguimiento del modelo APMCAL51

MUESTRA	MON REAL	MON PREDICHO	INTERVALO CONF. (+/-)	DIFERENCIA	MUESTRA	MON REAL	MON PREDICHO	INTERVALO CONF. (+/-)	DIFERENCIA
1	87.1	86.7	0.16	- 0.4	33	86.0	86.2	0.11	0.2
2	86.4	86.3	0.26	- 0.1	34	86.0	86.2	0.11	0.2
3	87.1	87.1	1.13	0.0	35	86.1	86.2	0.14	0.1
4	87.0	86.6	0.19	- 0.4	36	85.5	79.7	2.43	5.8 *
5	87.1	86.9	0.15	- 0.2	37	86.6	86.7	0.20	0.1
6	87.2	86.7	0.17	- 0.5	38	86.8	87.1	0.35	0.3
7	87.6	87.3	0.28	- 0.3	39	86.8	86.9	0.22	0.1
8	87.4	87.5	0.32	0.1	40	85.0	85.2	0.32	0.2
9	87.4	87.6	0.85	0.2	41	85.0	85.6	0.28	0.6
10	87.4	87.2	0.24	- 0.2	42	86.2	87.0	0.26	0.8
11	87.4	87.3	0.25	- 0.1	43	85.8	86.4	0.45	0.6
12	87.4	87.4	0.24	0.0	44	86.8	86.8	0.32	0.0
13	87.4	87.4	0.24	0.0	45	85.6	85.3	0.50	- 0.3
14	87.4	87.4	0.29	0.0	46	85.6	85.6	0.34	0.0
15	87.4	87.1	0.24	- 0.3	47	85.2	87.7	0.46	2.5 *
16	87.6	87.2	0.22	- 0.4	48	85.6	85.6	0.34	0.0
17	87.6	87.2	0.23	- 0.4	49	85.9	85.5	0.35	- 0.4
18	87.3	87.2	0.26	- 0.1	50	85.0	84.4	0.23	- 0.6 **
19	87.3	87.2	0.32	- 0.1	51	85.5	84.7	0.31	- 0.8 **
20	87.2	87.1	0.24	- 0.1	52	86.7	85.4	0.48	- 1.3 **
21	86.0	86.2	0.30	0.2	53	85.7	86.0	0.22	0.3
22	86.0	86.3	0.40	0.3	54	85.9	86.1	0.30	0.2
23	86.0	85.8	0.33	- 0.2	55	86.0	86.2	0.28	0.2
24	86.0	86.2	0.30	0.2	56	86.0	85.8	0.26	- 0.2
25	86.0	86.1	0.25	0.1	57	86.1	86.2	0.33	0.1
26	85.8	86.4	0.18	0.6	58	86.0	85.7	0.28	- 0.3
27	86.0	86.2	0.34	0.2	59	85.6	85.8	0.23	0.2
28	86.2	86.1	0.30	- 0.1	60	86.8	86.7	0.37	- 0.1
29	86.2	86.1	0.33	- 0.1	61	86.5	86.2	0.27	- 0.3
30	86.0	86.0	0.19	0.0	62	86.6	85.9	0.30	- 0.7
31	86.0	86.4	0.23	0.4	63	86.8	86.3	0.28	- 0.5
32	86.0	86.4	0.17	0.4	64	86.3	85.8	0.28	0.5

SEP² = 0.1402 (n = 62) ; SEP = 0.37 (sin muestras con (*))

SEP² = 0.1093 (n = 61) ; SEP = 0.33 (sin muestras con (*) ni (**))

6.2.4.- Conclusión

El modelo seleccionado, se considera satisfactorio ya que al operar con grupos de muestras de rutina no produce sesgos apreciables (la diferencia promedio es -0.02 y no resulta estadísticamente significativa) y conduce a un error promedio, medido como SEP de 0.33. Este valor está incluido en el intervalo de confianza asociado a los datos.

6.3.- MODELO PARA EL RON, GASOLINAS PLATFORMADAS "TIPO A"

6.3.1- Selección del modelo más adecuado

Se utilizaron un total de 24 muestras para el grupo de calibración y 16 para los grupos de prueba. Algunos modelos abordados se esquematizan en la Tabla XXV. Se ha considerado que APRCAL1 era el mejor modelo predictivo. Dado que se observa una buena operatividad, se ha preferido no ejercer una "depuración" mayor de muestras ya que así se preserva la variabilidad "natural" que pueda existir en las futuras.

Tabla XXV: Modelos predictivos para el RON, Gasolinas "tipo A"

MODELO	COMENTARIOS	SEP (n=15)
APRCAL	2 V.L., muestra 7 tiene un residual muy alto; alto leverage y alto error studentizado.	—
APRCAL1	2 V.L., muestra 1 se comporta como un anómalo; la muestra 24 no se puede definir como tal: sus efectos se compensan.	0.37
APRCAL11	1 V.L., no aparecen muestras especiales	0.46
APRCAL12	3 V.L., muestras 1 y 20 y 24 plantean dificultades	0.43

6.3.2.- Estudio del modelo de calibración elegido

La Tabla XXVI recoge los estadísticos más interesantes para el modelo seleccionado. Se observa una buena correlación entre valores predichos y reales de la que tan sólo cabe comentar que las muestras # 1 y 24 compensan sus efectos negativos con lo que su mantenimiento en el modelo se ha hecho para mantener una variabilidad intrínseca a los datos y muestras reales (Ver Figura 16).

La interpretación química de la primera V.L. es una asociación positiva (hacia incrementos del N.O. RON) para las longitudes de onda asociadas a vibraciones o tensiones de tipo aromático. La segunda V.L. se asocia aparentemente con vibraciones o tensiones de tipo alifático; los loading negativos parecen confirmar esa estructura alifática que tiende a empeorar el N.O. RON (ver Figura 17). La otra explicación posible es la modelización de las diferencias espectrales entre muestras.

Tabla XXVI: Estadísticos para el modelo APRCAL1, Gasolinas "tipo A"

N° Variables Latentes (V.L.) : 2

Porcentaje de varianza descrita por el modelo

Variables independientes Espectros			Variables dependientes RON	
V.L.	Esta V.L.	Total	Esta V.L.	Total
1	63.23	63.23	88.01	88.01
2	16.47	79.70	5.20	93.22

Regresión de Valor Real (X) vs Valor Predicho (Y):

Recta de regresión: $Y = 6.58 + 0.932 X$

Error Estándar de Calibración (SEC) = 0.281

$r = 0.9650$ ($r^2 = 0.9312$; coeficiente de alienación = 26,2%)

Test de Hipótesis independientes:

Pendiente: $|t_{\text{exp}}| = (1-b)/S_b = 1.26$ $t_{(95\%, 2 \text{ cols}, n-2-22)} = 2.08$

Ordenada Orig: $|t_{\text{exp}}| = (0-a)/S_a = 1.26$

Test de Hipótesis conjunto:

$F_{\text{cal}} = 0,83$ $F_{\text{tab}, (95\%, 1 \text{ col}, 2, 22)} = 3,44$

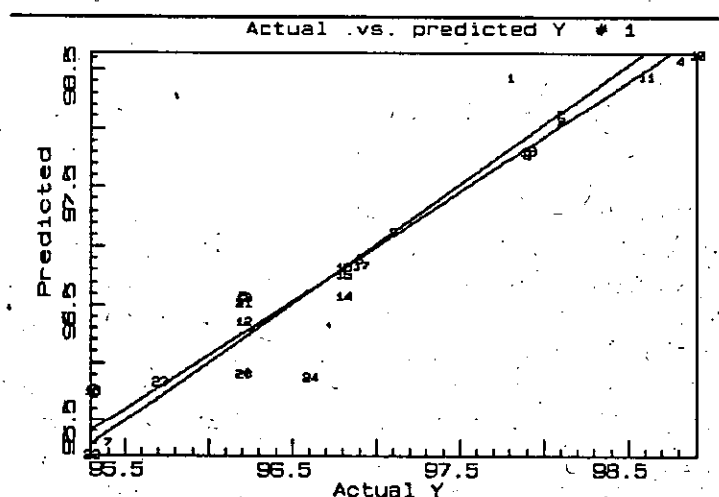
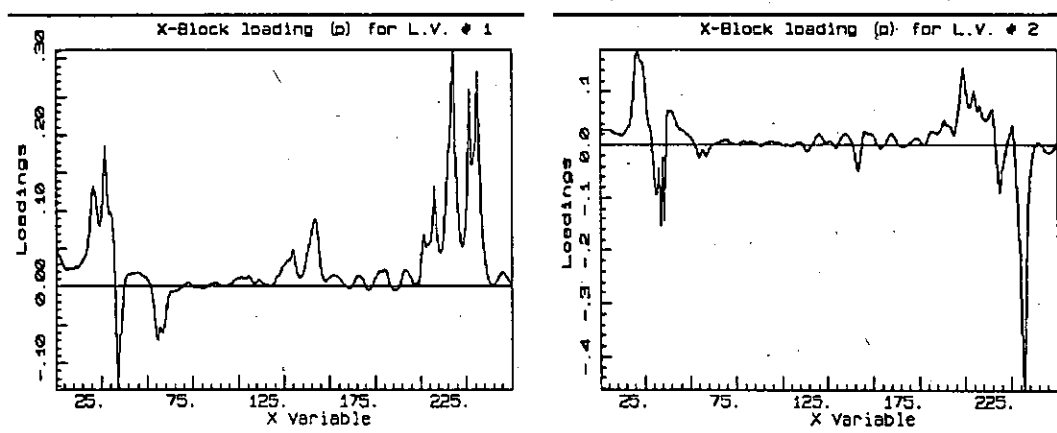


Figura 16: Regresión Valor Real vs Valor Predicho, gasolinas "tipo A"



a)

b)

Figura 17: Relación de las Variables Latentes con la composición de las muestras

6.3.3.- Estudio de la operatividad de la calibración

La Tabla XXVII muestra los resultados obtenidos sobre un conjunto de prueba de 15 muestras posteriores al período de colección de las muestras de calibración.

Tabla XXVII: Seguimiento del modelo APRCAL1, gasolinas "tipo A"

MUESTRA	MON REAL	MON PREDICHO	INTERVALO CONF	DIFERENCIA	MUESTRA	MON REAL	MON PREDICHO	INTERVALO CONF	DIFERENCIA
1	97.3	97.4	0.22	0.1	32	96.8	96.8	0.68	0.0
7	98.8	98.6	0.28	-0.2	40	95.4	95.3	0.25	-0.1
16	98.9	98.6	0.26	-0.3	42	97.3	98.0	0.19	0.7
21	96.2	96.6	0.20	0.4	45	96.2	95.6	0.43	-0.6
22	96.2	96.7	0.18	0.5	47	97.5	99.2	0.49	1.7 *
23	96.2	96.5	0.19	0.3	53	95.3	95.9	0.23	0.6
30	96.8	96.9	0.20	0.1	60	97.1	96.6	0.29	-0.5
31	96.8	96.9	0.11	0.1					

SEP² = 0.1350; SEP = 0.37 (n=15) (sin muestras con (*))

Se observa el buen comportamiento del modelo excepto en la muestra # 47. Se desconoce la razón aunque esta discrepancia tan acusada se mantuvo a lo largo de todos los modelos estudiados. En consecuencia, lo más plausible es que se trate de una muestra de Platformado de tipo B mal clasificada como de tipo A o en la cual haya ocurrido algún error en la realización del método ASTM o en la transcripción de datos.

La aplicación del test t de Student a las diferencias de valores nos proporciona una diferencia media de +0.08 y un valor de $|t_{\text{experimental}}| = 0.80$ el cual es claramente

inferior al $t_{\text{tabulado}} (95\%, 2 \text{ colas}, n-1=14) = 2.16$. La conclusión que se deriva de aquí es que no existe evidencia de sesgos al aplicar el método propuesto con respecto al método clásico.

6.3.4- Conclusión

El modelo elegido (APRCAL1) no presenta errores sistemáticos (sesgos) al compararlo con la metodología clásica. El SEP está comprendido en los intervalos permitidos por ASTM. Aunque las conclusiones son satisfactorias, resultaría conveniente reafirmarlas incluyendo más muestras en los estudios.

6.4.- MODELO PARA RON Y MON DE GASOLINAS PLATFORMADAS "TIPO A"

En este estudio se emplean las mismas muestras que para el RON (estudio anterior). De nuevo, la razón de este bajo número de muestras se encuentra en las muestras obtenidas de los procesos de fabricación.

6.4.1.- Selección del modelo más adecuado

Se han utilizado 25 muestras para el grupo de calibración y 16 para los grupos de prueba. Algunos de los modelos abordados se esquematizan en la Tabla XXVIII (última serie de modelos).

Tabla XXVIII: Modelos predictivos para RON y MON, gasolinas "tipo A"

MODELO	COMENTARIOS	SEP (n=15)
APRMCAL	1 variable latente; datos originales; la muestra 7 parece ser un anómalo especialmente en el RON.	RON= 0.52 MON= 0.42
APRMCAL0	2 variables latentes; datos originales; idem., la muestra 1 presenta características de anómalo para el MON.	RON= 0.40 MON= 0.35
APRMCAL1	2 variables latentes; datos originales sin muestra 7	RON= 0.45 MON= 0.42
APRMCAL10	3 variables latentes; datos originales sin muestra 7	RON= 0.44 MON= 0.41
APRMCAL3	2 variables latentes; datos originales sin muestras 1 ni 7.	RON=0.43 MON=0.32

El modelo que mejor predice un grupo de 16 muestras es el APRMCAL3, en consecuencia, éste es el seleccionado como adecuado. A pesar de ello, puede observarse como la inclusión de dos muestras posibles anómalas (# 1 y 7, modelo APRMCAL0) también da lugar a un modelo con características predictivas aceptables. Esto puede deberse a un fenómeno casual o bien a que el método de cross-validación actúa de forma similar a un "método robusto" y permita seleccionar un número de V.L. adecuado para la predicción dejando ya de lado la influencia de casos anómalos.

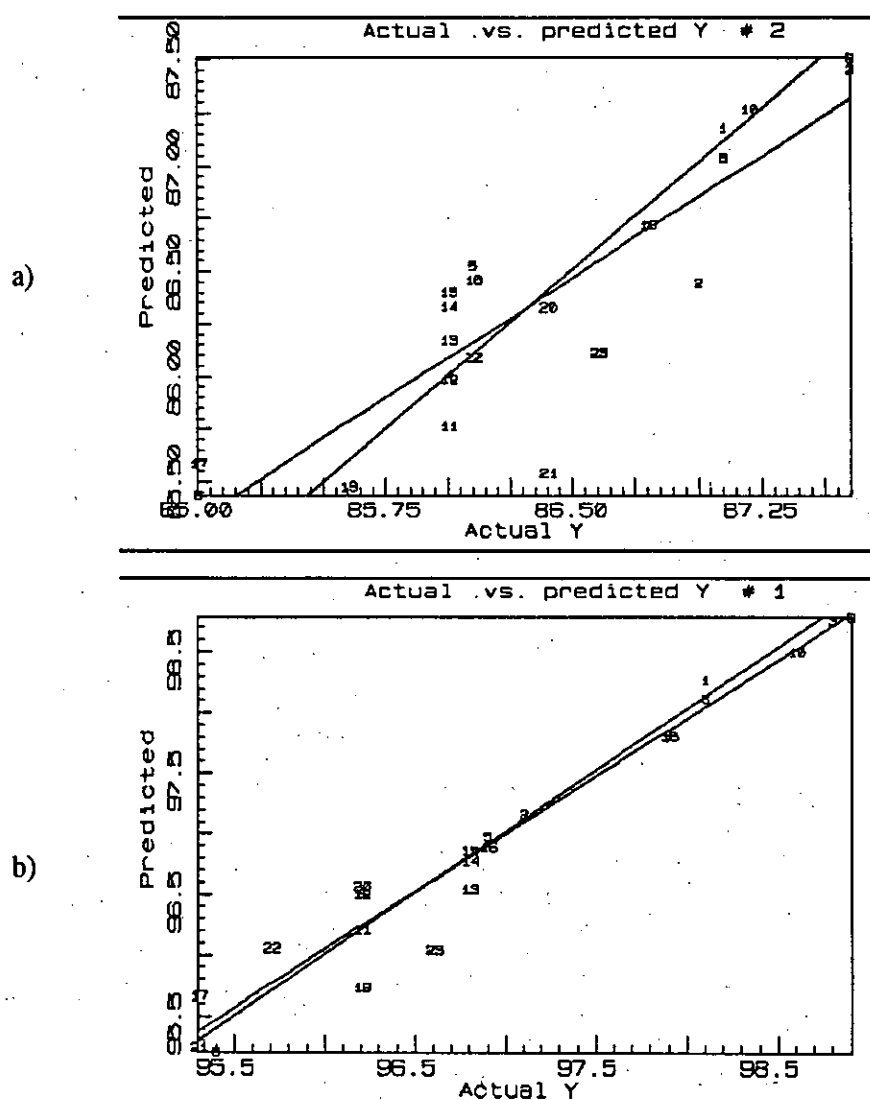


Figura 18: Correlación Valor Real vs Valor Predicho, gasolinas "tipo A" (a) MON (b) RON

6.4.2.- Estudio del modelo de calibración

En la Tabla XXIX se recogen los estadísticos más interesantes para evaluar el modelo. No se han apreciado muestras anómalas. De la Figura 18 se puede apreciar el buen comportamiento del modelo para predecir el RON (próximo al ideal) y el MON (de comportamiento no tan próximo al ideal pero con un SEP igualmente adecuado).

Se aprecia como para el MON, los test independientes de la pendiente y la ordenada en el origen parecen indicar su desigualdad a 0 y 1 respectivamente. El test conjunto indica lo contrario. A pesar de ello, destacar las buenas características predictivas del modelo (SEP, $n=16$)

La Tabla XXIX muestra un bajo coeficiente de correlación (método ASTM-método propuesto) para el MON, pero éste aún era peor en el modelo predictivo preparado sólo para el MON (APMCAL51).

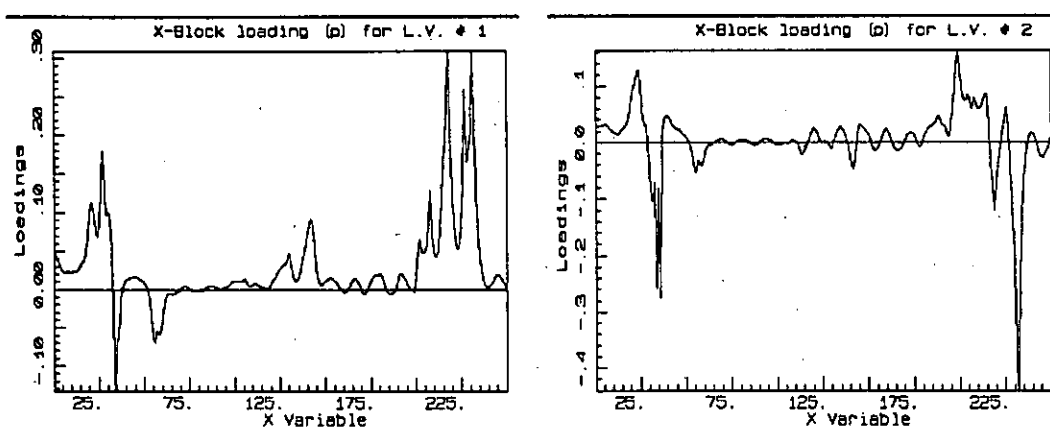
También es satisfactoria la capacidad predictiva del modelo para el MON ya que con dos V.L. se logra un SEP ($n=16$) del orden de 0,3. Por contra, en el modelo preparado para la predicción de sólo-MON, esto tan sólo se podía lograr empleando 4 V.L.

La explicación más plausible para este hecho aparentemente extraño está en el bajo número de muestras disponibles para estudiar el índice RON. Así, por ejemplo, el modelo de sólo-MON abarcaba 39 muestras como grupo de aprendizaje (en el modelo RON & MON, sólo 25); el grupo de prueba era de 66 muestras en "sólo MON" frente a las 16 del RON.

Al igual que en los estudios precedentes, los loading para la primera variable latente se corresponden con la interpretación química de que las estructuras aromáticas aumentan los índices de RON y MON; la segunda variable latente se correlaciona posiblemente con las estructuras de tipo alifático y de ahí que sus loading más significativas contribuyan negativamente a tales índices (ver Figura 19)

6.4.3.- Estudio de la operatividad del calibrado

La Tabla XXX muestra el comportamiento del modelo seleccionado al analizar muestras empleando los métodos oficiales y el modelo aquí seleccionado. Al igual que el modelo dispuesto para sólo-RON, la muestra #47 de las de seguimiento se revela claramente como una muestra diferente de las aquí consideradas. Esto se aprecia tanto en el enorme residual como en el intervalo de confianza asociado. El resto de las muestras presentan valores predichos satisfactorios.



a)

b)

Figura 19: Relación de Variables Latentes con loading (bloque X) (a) VL #1, con estructuras aromáticas (b) VL #2, probablemente con estructuras alifáticas

Tabla XXX: Seguimiento del modelo APRMCAL3, gasolinas "tipo A"

MUESTRA	RON					MON				
	REAL	PREDICHO	INT.CONF.	DIFERENCIA		REAL	PREDICHO	INT.CONF.	DIFERENCIA	
2	97.3	97.3	0.28	0.0		86.4	86.5	0.25	0.1	
7	98.8	98.8	0.31	0.0		87.6	87.5	0.33	-0.1	
16	98.9	98.7	0.28	-0.2		87.6	87.5	0.31	-0.1	
21	96.2	96.6	0.23	0.4		86.0	86.1	0.21	0.1	
22	96.2	96.7	0.18	0.5		86.0	86.1	0.20	0.1	
23	96.2	96.5	0.18	0.3		86.0	86.0	0.20	0.0	
30	96.8	97.0	0.26	0.2		86.0	86.5	0.23	0.5	
31	96.8	96.9	0.14	0.1		86.0	86.4	0.13	0.4	
32	96.8	96.8	0.10	0.0		86.0	86.3	0.10	0.3	
40	95.4	95.2	0.25	-0.2		85.0	85.5	0.28	0.5	
42	97.3	98.1	0.20	0.8		86.2	87.0	0.20	0.8	
45	96.2	95.3	0.51	-0.9		85.6	85.2	0.53	-0.4	
47	97.5	99.6	0.56	2.1 *		85.2	88.2	0.63	3.0 *	
48	96.5	96.1	0.19	-0.4		85.6	85.9	0.18	0.3	
53	95.3	96.0	0.25	0.7		85.7	86.0	0.26	0.3	
60	97.1	96.8	0.37	-0.3		86.8	86.6	0.37	-0.2	

RON: $SEP^2 = 0.1880$ ($n = 15$); $SEP = 0.43$ (Sin muestras denotadas con (*))

MON: $SEP^2 = 0.1053$ ($n = 14$); $SEP = 0.32$ (Sin muestras denotadas con (*))

La aplicación del test t de Student a las diferencias de valores proporciona; para el RON una diferencia media de +0.08 y un valor de $|t_{\text{experiment}}| = 0.65$ el cual es inferior al t_{tabulado} (95%, 2 colas, $n-1=14$) = 2.14 La conclusión que se deriva de aquí es que no existe

Tabla XXIX: Estadísticos más importantes para RON y MON, gasolinas "tipo A"

N° Variables Latentes (V.L.) : 2

Porcentaje de varianza descrita por el modelo

Variables independientes			Variables dependientes	
V.L.	Esta V.L.	Total	Esta V.L.	Total
1	68.13	68.13	78.80	78.80
2	11.57	79.70	10.92	89.72

Regresión de Valor Real (X) vs Valor Predicho (Y):

RONRecta de regresión: $Y = 4.74 + 0.951 X$

Error Estándar de Calibración (SEC) = 0.264

 $r = 0.9711$ ($r^2 = 0.9430$; coeficiente de alienación = 23,88%)

Test de Hipótesis independientes:

Pendiente: $|t_{exp}| = (1-b)/S_b = 0.96$ $t_{(93\%, n-2-21)} = 2.08$ Ordenada Orig: $|t_{exp}| = (0-a)/S_a = 0.96$

Test de Hipótesis conjunto:

 $F_{cal} = 0,46$ $F_{tab, (93\%, 1 coh, 2, 21)} = 3,47$

sevilla

MONRecta de regresión: $Y = 20.93 + 0.7576 X$

Error Estándar de Calibración (SEC) = 0.3135

 $r = 0.8680$ ($r^2 = 0.7534$; coeficiente de alienación = 24,66%)

Test de Hipótesis independientes:

Pendiente: $|t_{exp}| = (1-b)/S_b = 2.56$ $t_{(93\%, n-2-21)} = 2.08$ Ordenada Orig: $|t_{exp}| = (0-a)/S_a = 2.56$

Test de Hipótesis conjunto:

 $F_{cal} = 3,28$ $F_{tab, (93\%, 1 coh, 2, 21)} = 3,47$

evidencia de sesgos al aplicar el método propuesto con respecto al método clásico. Con respecto al MON, el valor medio de las diferencias es 0.19 y el valor de $|t_{\text{experimental}}| = 2.24$ el cual es levemente superior al $t_{\text{tabulado}} (95\%, 2 \text{ colas}, n-1=14) = 2.14$; ahora bien, tomando un nivel de confianza del 98% ya se obtiene un valor tabulado de 2.62, el cual es mayor que el experimental. Este fenómeno nos indica, de nuevo, que poseemos pocas muestras para evaluar bien nuestro modelo. Aparentemente, podría considerarse que no tiene un sesgo definido y, caso de aceptar su existencia, sería inferior a 0.1 N.O. el cual está dentro de los límites permitidos por ASTM.

6.4.4.- Conclusión

El modelo seleccionado para predecir conjuntamente los índices RON y MON de gasolinas Platformadas de "tipo A" (APRMCAL3) se ha revelado en los estudios como adecuado ya que la diferencia promedia (+0.08) no es estadísticamente significativa; se consiguen bajos errores predictivos, un SEP de 0.32 para el MON y un SEP de 0.43 para el RON. A pesar de ello, se recomienda la predicción separada de ambos índices (modelos APMACAL51 y APRCAL1 para MON y RON, respectivamente).

De cara a una posible utilización rutinaria de este modelo, no cabe duda de que sería altamente recomendable un seguimiento cercano de los resultados.

6.5.- MODELO PARA EL MON DE GASOLINAS PLATFORMADAS "TIPO B"

6.5.1.- Selección del modelo mas adecuado

Siguiendo con las conclusiones alcanzadas en los primeros estudios para las gasolinas (naftas) platformadas, se comienza aquí el estudio de los modelos alcanzados para predecir los índices de RON y MON del segundo bloque de gasolinas, denominadas en esta Memoria, de "Tipo B". En el seguimiento diario de la producción, se ha visto que este tipo de muestras son las habituales en el período estudiado.

Para extraer el modelo predictivo más adecuado se han empleado 35 muestras como grupo de aprendizaje y 47 como grupo de prueba. Previamente se había dispuesto otros modelos que, en general, fallaban al llegar a un determinado grupo de muestras (especialmente por fenómenos de envejecimiento de los modelos). La Tabla XXXI resume algunos de los modelos estudiados. Los primeros se corresponden con resultados obtenidos en las etapas previas (poco satisfactorios). El modelo seleccionado como más adecuado es BPMCAL34; con 2 V.L.

Tabla XXXI: Modelos predictivos para MON, gasolinas "tipo B"

MODELO	COMENTARIOS	SEP
BPMCAL	6 V.L., n=29; datos originales; muestras #9, 12 y 18 influyen mucho en los componentes asociados al bloque de las X.	0.71 (n=42)
BPMCAL0	5 V.L., datos idem. BPMCAL; muestras #4, 8, 13 y 29 tienen residuales elevados.	0.67 (n=42)
BPMCAL00	3 V.L., datos idem. BPMCAL; hay algún anómalo y muestras con altos residuales.	0.46 (n=46)
BPMCAL08	4 V.L., datos idem. BPMCAL.	0.58 (n=46)
BPMCAL1	6 V.L., datos originales sin muestras #8, 13 y 29.	0.86 (n=42)
BPMCAL10	5 V.L., datos idem. BPMCAL1	0.83 (n=42)
BPMCAL11	7 V.L., datos idem. BPMCAL1	0.76 (n=42)
CONCLUSION.- Adición y reorganización de muestras de aprendizaje y prueba.		
BPMCAL3	7 V.L., n= 35; nuevo conjunto de datos; muestras #5, 13, 29 y 32 presentan altos residuales; las muestras #2 y 8 influyen mucho (anómalos)	0.98 (n=46)
BPMCAL30	6 V.L., datos idem. BPMCAL3	0.97 (n=46)
BPMCAL33	5 V.L., datos idem. BPMCAL3	0.92 (n=46)
BPMCAL35	3 V.L., datos idem. BPMCAL3	0.60 (n=46)
BPMCAL34	2 V.L., datos idem. BPMCAL3; la muestra 4 podría ser un anómalo aunque no es claro; la muestra 30 influencia el modelo.	0.46 (n=46)
BPMCAL9	2 V.L., datos idem. BPMCAL3 sin muestra 30; todo es muy similar al BPMCAL34	0.47 (n=46)

6.5.2.- Estudio del modelo de calibración elegido

En la Tabla XXXII se recogen los estadísticos más interesantes para evaluar este modelo.

En este modelo, la muestra #4 presenta alto leverage debido a que el valor MON asociado es de 84.8 (el menor, con diferencia, de todos los otros valores). A pesar de ello, se mantiene en el grupo de aprendizaje ya que se comprobó que el valor obtenido usando el método de ASTM era correcto y también se vió que era claramente de "tipo B". Su inclusión permite ampliar el rango de calibración.

Del modelo seleccionado destaca, que con dos VL se explica un 79.60% de la información que aporta las variables originales, pero tan sólo un 15.9% de la varianza de los datos experimentales de MON.

Tabla XXXII: Estadísticos para el modelo BPMCAL34, gasolinas "tipo B"

Nº Variables Latentes (V.L.) : 2

Porcentaje de varianza descrita por el modelo

Variables independientes Espectros			Variables dependientes MON	
V.L.	Esta V.L.	Total	Esta V.L.	Total
1	62.26	62.26	8.03	8.03
2	17.34	79.60	7.89	15.92

Regresión de Valor Real (X) vs Valor Predicho (Y):

Recta de regresión: $Y = 72.8 + 0.159 X$

Error Estándar de Calibración (SEC) = 0.24

$r = 0.3990$ ($r^2 = 0.1592$; coeficiente de alienación = 91,70%)

Test de Hipótesis independientes:

Pendiente: $|t_{exp}| = (1-b)/S_b = 11.21$ $t_{95\%, 2 \text{ cols.}, n-2-33} = 2.03$

Ordenada Orig: $|t_{exp}| = (0-a)/S_a = 11.25$

Test de Hipótesis conjunto:

$F_{cal} = 87,41$ $F_{tab, (95\%, 1 \text{ col.}, 2, 39)} = 3,29$

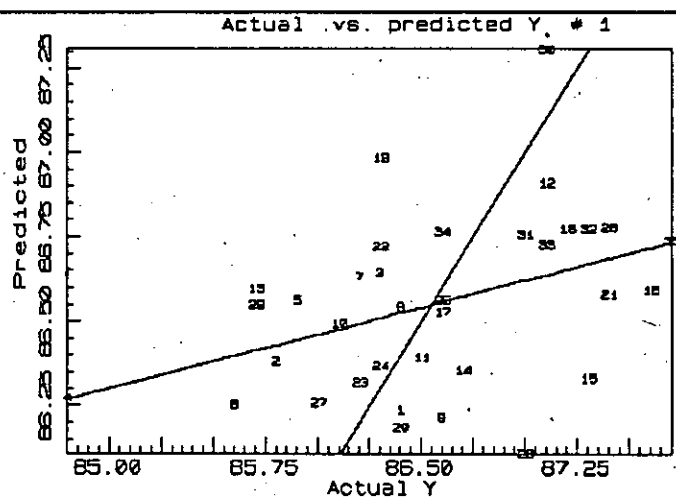


Figura 20: Regresión Valor Real vs Valor Predicho, MON gasolinas "tipo B"

La Figura 20 muestra la correlación entre el valor predicho y el real para las muestras de calibración. Se puede ver claramente como ordenada en el origen y pendiente difieren de cero y la unidad respectivamente. Esto se confirma plenamente con los cálculos de los test independientes y conjuntos. Se aprecia que la muestra #4 actúa, tal y como se deseaba, como ampliación del rango de calibración. La muestra #30 parece incidir mucho en el modelo.

La Figura 21 revela que la asunción de que el modelo es lineal no es un error grosero por lo que también debe descartarse este problema.

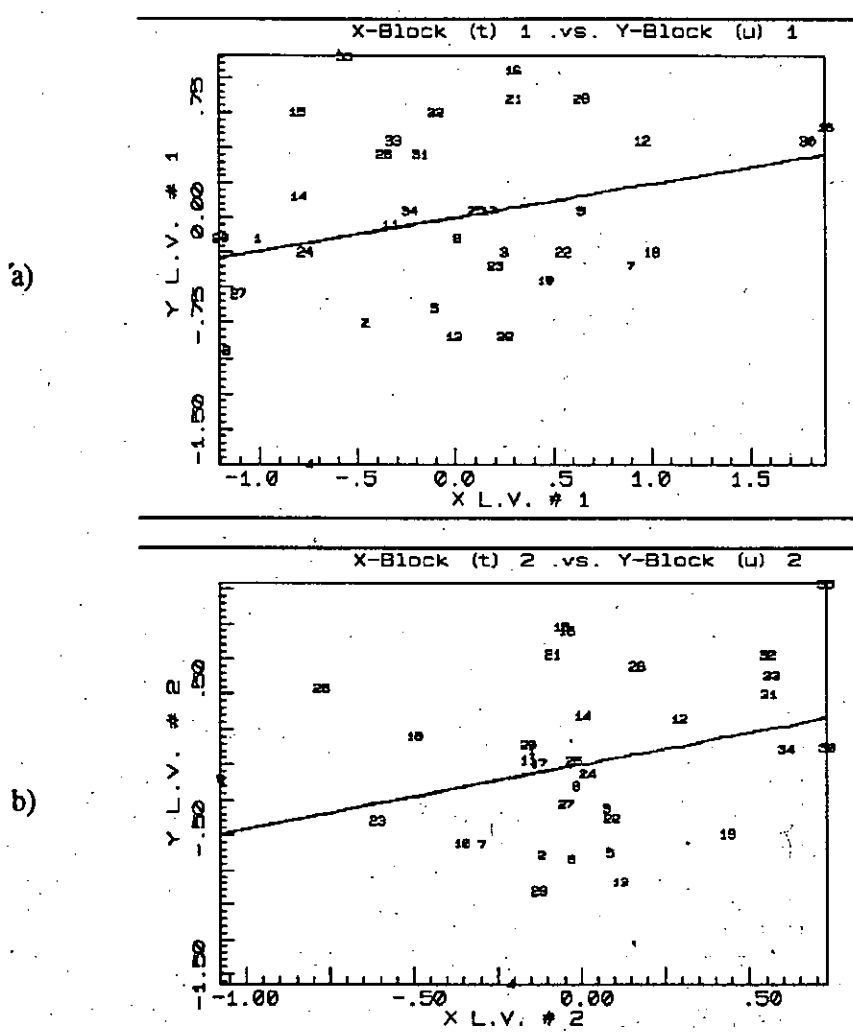


Figura 21: Scores vs Loadings para estudiar la existencia de linealidad (a) VL #1 (b) VL #2, MON gasolinas "tipo B"

6.5.3.- Estudio de la operatividad de la calibración

Ante los resultados encontrados en el apartado anterior (aparentemente no satisfactorios) y que son, en esencia, muy similares a otros intentos de búsqueda de un buen modelo, resulta claro que este apartado es de crucial importancia. La Tabla XXXIII muestra las predicciones obtenidas para 118 muestras.

Se aprecia el buen comportamiento del modelo seleccionado y, por tanto, su adecuación como alternativa al método clásico para este tipo de gasolinas. Deben significarse las siguientes circunstancias:

La muestra #7 no se ha considerado ya que el alto error obtenido hizo necesario investigarla en detalle. Efectivamente, se pudo comprobar que en realidad se trataba de una muestra platformada de "tipo A". Al aplicar el modelo adecuado (APMCAL51) se obtenía un valor de 84,11; esto es un error de (0.0) respecto al valor obtenido por el método clásico.

A la muestra #30 no se le ha podido asignar un motivo definido. El intervalo de confianza asociado no nos permite sospechar la existencia de características químicas diferentes del resto.

Las muestras #78, 79 y 80 así como las # 93 y 94 presentan los mayores errores. Se ha podido constatar que fueron días en los cuales la unidad productiva operaba en condiciones "más severas" para modificar las características de las gasolinas producidas. Se observa como sus valores están alejados de los valores habituales en el resto de las muestras estudiadas (de hecho, el intervalo de confianza asociado permite sospechar que su composición estructural se aleja de la que podría llamarse "habitual") de ahí el fallo de predicción. Con respecto a las otras dos, no se ha podido establecer un motivo.

La aplicación del test t de Student a las diferencias de valores proporciona; una diferencia media de -0.09 y un valor de $|t_{\text{experimental}}| = 2.66$, el cual es superior al $t_{\text{tabulado}} (95\%, 2 \text{ colas, } n-1=110) = 1.96$. La conclusión que se deriva es que al aplicar el método propuesto se obtiene un pequeño sesgo que (en promedio) es de -0.1 N.O. con respecto al método clásico.

6.5.4.- Conclusión

El modelo propuesto se revela como adecuado para la predicción del índice MON. El modelo de PLS produce un ligero sesgo de -0.1 N.O. y un error estándar de predicción promedio de 0,3 N.O., lo que está incluido dentro de la metodología clásica considerando el rango de valores que se han incluido en este método.

Tabla XXXIII: Seguimiento del modelo BPMCAL34, gasolinas "tipo B" (continúa)

MUESTRA	MON REAL	MON PREDICHO	INTERVALO CONF	DIFERENCIA	MUESTRA	MON REAL	MON PREDICHO	INTERVALO CONF	DIFERENCIA
1	86.5	86.4	0.27	- 0.1	52	86.2	86.4	0.31	0.2
2	86.4	86.4	0.31	0.0	53	86.6	86.4	0.30	- 0.2
3	86.2	86.4	0.30	0.2	54	86.9	86.5	0.29	- 0.4
4	86.4	86.4	0.28	0.0	55	86.4	86.4	0.26	0.0
5	86.8	86.5	0.25	- 0.3	56	86.3	86.4	0.30	0.1
6	87.0	86.5	0.26	- 0.5	57	86.4	86.4	0.30	0.0
7	84.1	86.3	0.37	2.2 a	58	86.6	86.4	0.28	- 0.2
8	87.0	86.5	0.25	- 0.5	59	86.2	86.3	0.30	0.1
9	87.0	86.5	0.25	- 0.5	60	86.4	86.3	0.31	- 0.1
10	86.9	86.6	0.25	- 0.3	61	87.0	86.4	0.21	- 0.6
11	86.1	86.4	0.29	0.3	62	86.4	86.4	0.29	0.0
12	86.2	86.5	0.28	0.3	63	86.5	86.4	0.31	- 0.1
13	86.6	86.4	0.26	- 0.2	64	86.4	86.3	0.32	- 0.1
14	87.1	86.5	0.27	- 0.6	65	86.6	86.4	0.28	- 0.2
15	87.1	86.5	0.24	- 0.6	66	86.1	86.4	0.29	0.3
16	86.5	86.4	0.28	- 0.1	67	86.0	86.5	0.28	0.5
17	86.4	86.5	0.27	0.1	68	86.9	86.5	0.27	- 0.4
18	86.4	86.4	0.26	0.0	69	86.5	86.5	0.26	0.0
19	86.5	86.5	0.27	0.0	70	86.9	86.5	0.28	- 0.4
20	86.6	86.5	0.27	- 0.1	71	86.0	86.5	0.28	0.5
21	86.2	86.4	0.28	0.2	72	86.1	86.4	0.29	0.3
22	86.2	86.4	0.31	0.2	73	87.0	86.6	0.25	- 0.4
23	86.5	86.5	0.28	0.0	74	86.5	86.5	0.26	0.0
24	86.4	86.5	0.27	0.1	75	86.5	86.6	0.25	0.1
25	86.3	86.4	0.28	0.1	76	86.8	86.7	0.28	- 0.1
26	86.1	86.4	0.30	0.3	77	85.9	86.5	0.19	0.6
27	87.0	86.6	0.25	- 0.4	78	87.5	86.6	0.28	- 0.9 *
28	86.8	86.5	0.27	- 0.3	79	87.5	86.7	0.30	- 0.8 *
29	86.3	86.4	0.28	0.1	80	87.4	86.5	0.31	- 0.9 *
30	87.1	86.4	0.26	- 0.7 *	81	86.6	86.4	0.35	- 0.2
31	86.8	86.5	0.34	- 0.3	82	86.7	86.4	0.30	- 0.3
32	86.8	86.5	0.32	- 0.3	83	86.5	86.4	0.29	- 0.1
33	86.9	86.6	0.32	- 0.3	84	86.1	86.5	0.32	0.4
34	86.7	86.6	0.33	- 0.1	85	85.8	86.4	0.27	0.6
35	86.6	86.5	0.33	- 0.1	86	87.0	86.5	0.18	- 0.5
36	86.4	86.4	0.28	0.0	87	87.0	86.4	0.25	- 0.6
37	86.8	86.5	0.29	- 0.3	88	87.0	86.4	0.29	- 0.6
38	87.0	86.6	0.32	- 0.4	89	86.8	86.4	0.31	- 0.4
39	86.7	86.6	0.31	- 0.1	90	86.8	86.3	0.34	- 0.5
40	86.6	86.5	0.30	- 0.1	91	86.4	86.3	0.34	- 0.1
41	87.2	86.6	0.34	- 0.6	92	86.0	86.3	0.34	0.3
42	86.9	86.5	0.31	- 0.4	93	87.3	86.5	0.24	- 0.8 *
43	86.6	86.5	0.32	- 0.1	94	87.4	86.6	0.26	- 0.8 *
44	86.5	86.4	0.32	- 0.1	95	86.4	86.5	0.28	0.1
45	86.1	86.4	0.32	0.3	96	86.0	86.4	0.32	0.4
46	86.9	86.5	0.34	- 0.4	97	86.0	86.3	0.32	0.3
47	86.6	86.4	0.34	- 0.2	98	86.2	86.4	0.30	0.2
48	86.7	86.5	0.31	0.2	99	86.0	86.3	0.43	0.3
49	86.1	86.4	0.32	0.3					
50	85.8	86.3	0.33	0.5					
51	85.8	86.3	0.31	0.5					

- sigue -

Tabla XXXIII: Seguimiento del modelo BPMCAL34, gasolinas "tipo B" (y continuación)

MUESTRA	MON REAL	MON PREDICHO	INTERVALO CONF	DIFERENCIA	MUESTRA	MON REAL	MON PREDICHO	INTERVALO CONF	DIFERENCIA
100	86.0	86.3	0.36	0.3	110	85.9	86.4	0.47	0.5
101	86.3	86.3	0.34	0.0	111	86.4	86.5	0.37	0.1
102	86.3	86.3	0.38	0.0	112	86.4	86.5	0.35	0.1
103	86.4	86.3	0.38	- 0.1	113	87.2	86.7	0.33	- 0.5
104	86.1	86.3	0.39	0.2	114	87.3	87.6	0.33	0.3
105	86.4	86.4	0.35	0.0	115	86.7	86.5	0.36	- 0.2
106	86.9	86.5	0.45	- 0.4	116	87.2	86.6	0.31	- 0.6
107	86.6	86.4	0.46	- 0.2	117	86.2	86.5	0.29	0.3
108	86.4	86.4	0.45	0.0	118	86.9	86.6	0.31	- 0.3
109	86.5	86.4	0.45	- 0.1					

La muestra 7 marcada como (a) no se considera en los cálculos

SEP² = 0.1249 (n = 118) ; SEP = 0.35 (todas las muestras)

SEP² = 0.0956 (n = 112) ; SEP = 0.31 (sin muestras denotadas con (*) ni (a))

6.6.- MODELO PARA EL RON DE GASOLINAS PLATFORMADAS "TIPO B"

6.6.1.- Selección del modelo más adecuado

Para establecer un modelo predictivo que permita la determinación del RON en gasolinas platformadas del tipo aquí considerado, se han tomado 37 muestras que conforman el grupo de aprendizaje y 49 muestras diferentes que dan lugar al grupo de prueba.

Debe destacarse en este momento que, al igual que se había hecho notar para las gasolinas platformadas de "tipo A", debido precisamente a las divisiones que se han ido realizando, se dispone de un número relativamente pequeño de muestras que permita tomar decisiones categóricas. La Tabla XXXIV indica un resumen de los modelos que se han ido considerando hasta la selección de uno final. Otros modelos intentados producen resultados peores. La conclusión, por tanto, es que el modelo seleccionado como más adecuado es el 3BPRCAL1.

6.6.2.- Estudio del modelo de calibración elegido

En la Tabla XXXV se recogen los estadísticos más interesantes para el modelo de calibración elegido. Se deduce que la pendiente y ordenada en el origen son ambas diferentes de 1 y 0, respectivamente si bien no se aprecian muestras especialmente

conflictivas (Figura 22). Destacarse la gran importancia de la segunda V.L. que explica gran cantidad de información en el bloque de las variables predictorias pero relativamente poca en el bloque de las predichas.

Tabla XXXIV: Modelos predictivos para el RON, gasolinas "tipo B"

MODELO	COMENTARIOS	SEP (n=23)
3BPRCAL	3 V.L., datos originales; muestra #7 presenta alto leverage, la muestra #16 parece anómala.	0.59
3BPRCAL0	3 V.L., datos originales sin muestras #8, 16, 22, 26; la muestra 8 (nueva numeración) influye mucho en el modelo.	0.47
3BPRCAL01	4 V.L., datos idem. 3BPRCAL0	0.55 (n=22)
3BPRCAL1	3 V.L., datos idem. 3BPRCAL0 sin muestra 8	0.42
3BPRCAL11	2 V.L., datos idem. 3BPRCAL1	0.44
3BPRCAL12	4 V.L., datos idem. 3BPRCAL1	0.53

Tabla XXXV: Modelos predictivos para el RON, gasolinas "tipo B"

Nº Variables Latentes (V.L.) : 3

Porcentaje de varianza descrita por el modelo

Variables independientes Espectros			Variables dependientes RON	
V.L.	Esta V.L.	Total	Esta V.L.	Total
1	14.59	14.59	48.27	48.27
2	65.65	80.24	3.21	51.48
3	9.22	89.46	8.51	59.99

Regresión de Valor Real (X) vs Valor Predicho (Y):

Recta de regresión: $Y = 38.7 + 0.600 X$

Error Estándar de Calibración (SEC) = 0.30

$r = 0.7750$ ($r^2 = 0.6006$; coeficiente de alienación = 63,20%)

Test de Hipótesis independientes:

Pendiente: $|t_{cp}| = (1-b)/S_b = 4.49$ $t_{(95\%, 2 \text{ coh.}, n-2-35)} = 2.03$

Ordenada Orig: $|t_{cp}| = (0-a)/S_a = 4.51$

Test de Hipótesis conjunto:

$F_{cal} = 46,98$ $F_{tab, (95\%, 1 \text{ coh.}, 2, 35)} = 4,17$

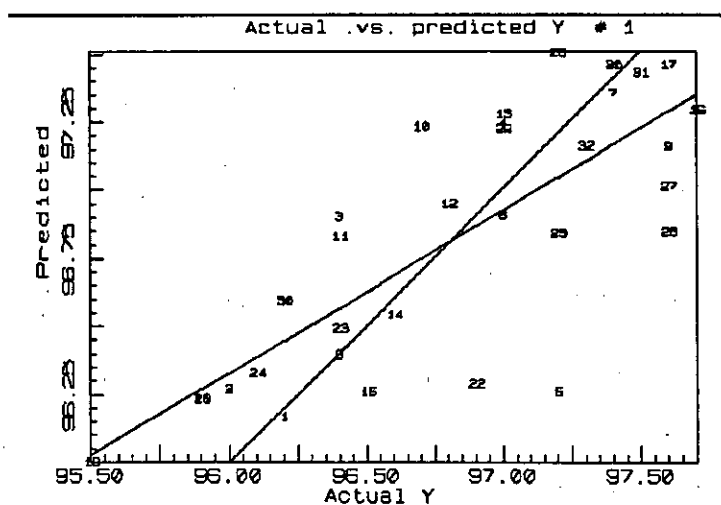


Figura 22: Regresión Valor Real vs Valor Predicho, gasolinas "tipo B"

La Figura 23 indica como la primera V.L. tiene una clara correlación positiva con el índice de octanos mientras que la segunda V.L. tiene una participación más compleja. Un estudio más detallado del modelo no permite sospechar la no linealidad del modelo propuesto (ver Figura 24).

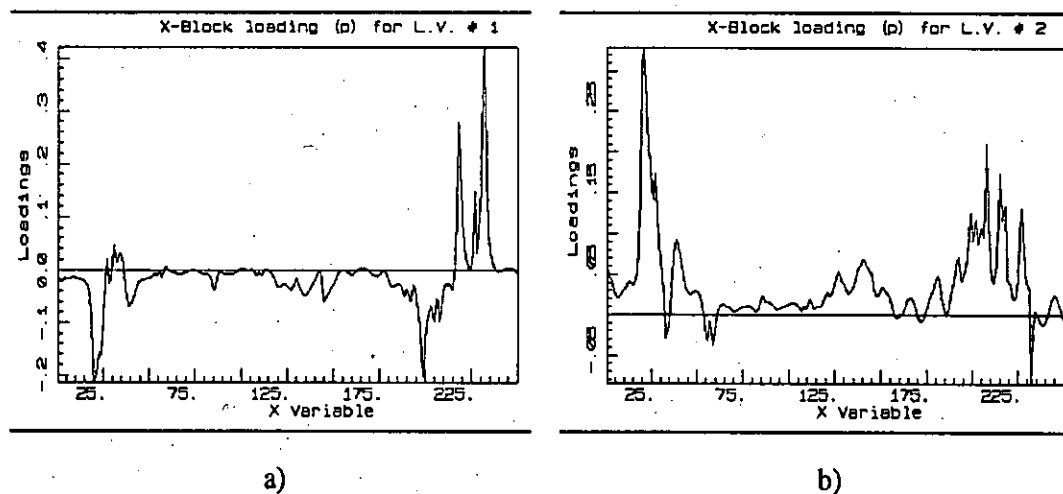


Figura 23: Relación entre loadings y Variables Latentes (a) VL #1, con estructuras aromáticas (b) VL #2, con asociación compleja

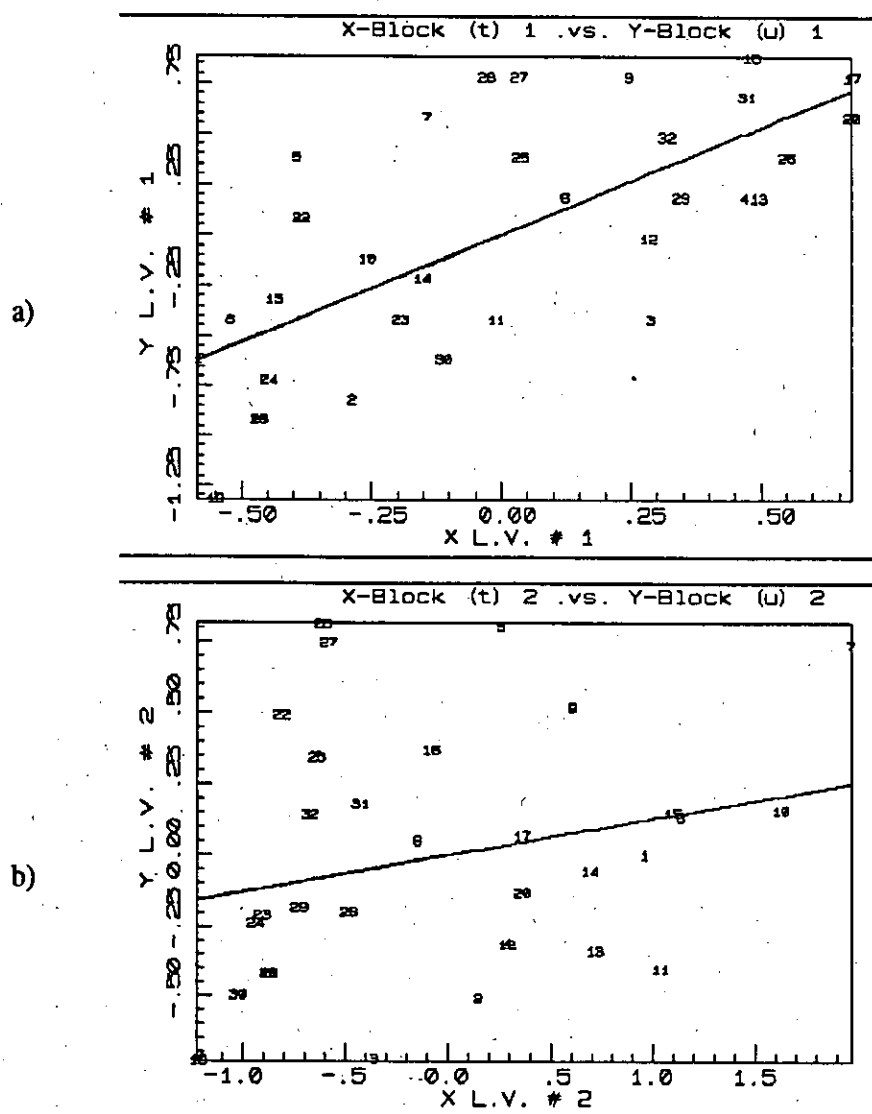


Figura 24: Scores vs Loadings para estudiar la existencia de linealidad (a) VL #1 (b) VL #2, RON gasolinas "tipo B"

6.6.3.- Estudio de la operatividad de la calibración

El seguimiento de la predicción de nuevas muestras determinará si el modelo es o no adecuado de cara a los objetivos que se persiguen. La Tabla XXXVI indica los resultados obtenidos con muestras de producción rutinaria.

Tabla XXXVI: Seguimiento del modelo 3BPRCAL1, gasolinas "tipo B"

MUESTRA	RON REAL	RON PREDICHO	INTERVALO CONF	DIFERENCIA	MUESTRA	RON REAL	RON PREDICHO	INTERVALO CONF	DIFERENCIA
2	96.6	96.1	0.36	- 0.5	76	98.7	97.2	0.24	- 1.5 *
9	96.6	96.3	0.22	- 0.3	77	97.5	96.5	0.29	- 1.0 *
10	96.0	96.7	0.17	0.7	78	97.9	96.9	0.26	- 1.0 *
14	97.0	96.3	0.23	- 0.7	79	98.4	97.6	0.29	- 0.8
26	96.3	96.2	0.36	- 0.1	80	98.0	97.6	0.41	- 0.4
28	96.4	96.0	0.31	- 0.4	81	97.7	97.7	0.53	0.0
34	97.6	97.2	0.31	- 0.4	82	97.2	97.2	0.23	0.0
41	97.9	97.4	0.44	- 0.5	84	96.5	96.8	0.85	0.3
57	97.6	97.1	0.30	- 0.5	85	96.4	96.6	0.19	0.2
61	98.0	97.4	0.31	- 0.6	90	96.8	96.5	0.26	- 0.3
66	96.8	96.8	0.20	0.0	94	98.4	96.5	0.23	- 1.9 *
69	97.7	97.0	0.19	- 0.7	96	97.8	96.3	0.26	- 1.5 *
70	97.0	96.9	0.21	- 0.1	100	96.1	96.8	0.26	0.7
71	96.5	96.9	0.24	0.4	104	97.0	97.4	0.44	0.4
72	97.2	96.8	0.20	- 0.4	107	96.4	96.0	0.83	- 0.4
73	98.1	96.9	0.28	1.2 *	109	96.3	96.2	0.85	- 0.1
74	97.6	97.0	0.19	- 0.6	113	98.1	97.8	0.53	- 0.3
75	97.7	96.9	0.30	- 0.8	115	97.7	98.1	0.44	0.4

Las muestras marcadas como (*) no se incluyen en los cálculos -ver texto-

SEP² = 0.1783 (n = 36) ; SEP = 0.42

Los resultados permiten aceptar que el modelo presenta un comportamiento bueno si bien se presentan diferencias de 1 N.O. o superiores. Un estudio más detallado de las muestras que presentan tales errores (#73, 76, 77, 78, 94, 96) demuestra que los valores reales superan bastante los valores característicos de las muestras que se habían incluido en el grupo de calibración, por lo cual se mala predicción es coherente con los criterios estadísticos de modelización.

De cara a un posible uso futuro de este modelo, sería necesario introducir las seis muestras anteriores en el grupo de calibrado. En este caso no se hace ya que no se dispone de más muestras en las que se hayan obtenido valores de ese orden. De esta forma, también se estaría produciendo un rejuvenecimiento del modelo, siempre deseable.

La aplicación del test t de Student a las diferencias de valores proporciona; una diferencia media de -0.2 y un valor de $|t_{\text{experimental}}| = 2.94$, el cual es superior al t_{tabulado} (95%; 2 colas, n-1=35) = 2.04. La conclusión que se deriva es que al aplicar el método aquí propuesto se obtiene un sesgo negativo de 0.2 N.O. con respecto a la metodología clásica.

6.6.4.- Conclusión

Se ha obtenido un modelo predictivo que puede determinar el RON de gasolinas platformadas de características similares a las que aquí hemos denominado "tipo B" y que ofrece valores con un error estándar de predicción, medido como SEP de ± 0.43 N.O. al validarlo frente a la metodología ASTM. El sesgo que se obtiene es de -0.2 N.O.

6.7.- MODELO PARA DETERMINAR RON y MON DE GASOLINAS PLATFORMADAS "TIPO B"

6.7.1.- Selección del modelo más adecuado

Las muestras incluidas en los estudios de la predicción conjunta de RON y MON son las mismas que las incluidas en las de los modelos de predicción de RON. Tenemos, pues, 37 muestras iniciales como conjunto de aprendizaje y 49 totales como grupo de prueba.

La Tabla XXXVII constituye un resumen de los modelos estudiados hasta llegar al definitivo. Otros modelos producen resultados similares. Como en casos anteriores, se potencia el modelo que produce menor error en el MON frente al RON. Ahora bien, la ganancia en el error asociado al MON es pequeña y, por contra, se hace que el error SEP del RON sobrepase el 0.5. La mejor solución es el modelo 3BPRMCAL ya que produce un error menor en el RON y casi igual al resto en el MON.

Tabla XXXVII: Modelos predictivos RON y MON, gasolinas "tipo B"

MODELO	COMENTARIOS	SEP (n=23)
3BPRMCAL	3 V.L., datos originales, la muestra #16 parece un anómalo (en el modelo RON); las muestras #6 y 16 influyen en el MON	RON=0.48 MON=0.41
3BPRMCA1	2 V.L., datos originales.	RON=0.54 MON=0.39
3BPRMCA4	4 V.L., datos originales.	RON=0.62 MON=0.45
3BPRMCA5	5 V.L., datos originales.	RON=0.77 MON=0.44
3BPRMCA1	3 V.L., datos idem. 3BPRMCAL sin muestra 6, 16	RON=0.56 MON=0.38
3BPRMCA2	2 V.L., datos idem. 3BPRMCA1	RON=0.58 MON=0.38

El objetivo que se pretende es tratar de emplear un sólo modelo para predecir el octanaje de las gasolinas en lugar de los dos modelos antes estudiados.

6.7.2.- Estudio del modelo de calibración elegido

En la Tabla XXXVIII se recogen los estadísticos más significativos del modelo seleccionado. De ella se pueden obtener varias conclusiones. La primera es que las pendientes y ordenadas en el origen de las regresiones de valor predicho vs valor real no son estadísticamente iguales a la unidad o al cero respectivamente. La segunda es que la capacidad predictiva aparentemente no es demasiado buena.

En este modelo, la muestra #16 se comporta como un outlier con respecto al RON, lo mismo sucede con la #6 para el MON. Dichas muestras se eliminaron y se realizó la serie de estudios 3BPRMCA. Ahora bien, la capacidad predictiva de estos últimos era peor que la del 3BPRMCAL. Este es el motivo de que se haya optado por 3BPRMCAL.

La Figura 25 pone de relieve que las muestras incluidas en este grupo presentan diferencias estructurales significativas. Muy especialmente en la zona de 1600 a 1500 cm^{-1} (variables nº 0 a 35). No se han podido establecer motivos diferentes a las propias consecuencias de los procesos productivos. Parecería, pues, que el modelo 3BPRMCAL no es totalmente satisfactorio y la única forma de considerarlo adecuado o no a los usos posteriores es mediante su verificación con un conjunto de muestras de seguimiento.

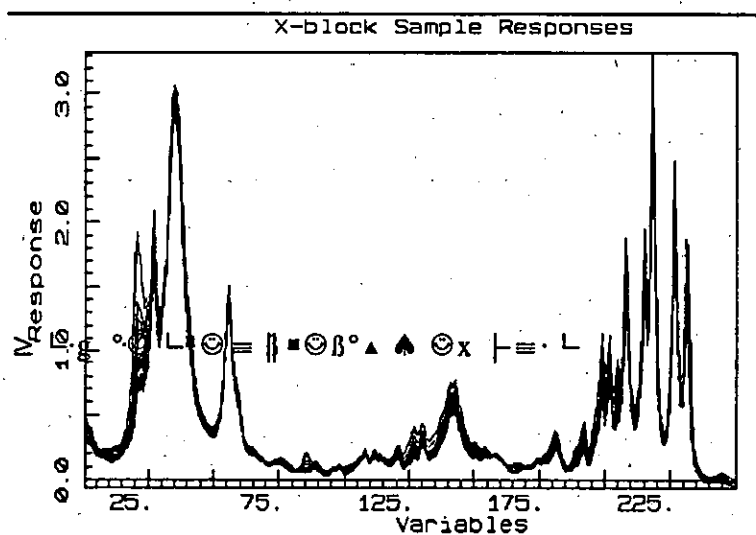


Figura 25: Espectros gasolinas "tipo B"

Tabla XXXVIII: Estadísticos más importantes, RON y MON, gasolinas "tipo B"

Nº Variables Latentes (V.L.) : 3

Porcentaje de varianza descrita por el modelo

V.L.	Variables independientes Espectros		Variables dependientes RON y MON	
	Esta V.L.	Total	Esta V.L.	Total
1	63.40	63.40	12.32	12.32
2	18.00	81.39	18.15	30.46
3	2.65	84.04	30.25	60.72

Regresión de Valor Real (X) vs Valor Predicho (Y):

RON

Recta de regresión: $Y = 32.2 + 0.667 X$

Error Estándar de Calibración (SEC) = 0.37

$r = 0.6770$ ($r^2 = 0.4583$; coeficiente de alienación = 73.60%)

Test de Hipótesis independiente:

Pendiente: $|t_{\text{exp}}| = (1-b)/S_b = 4.14$ $t_{(95\%, 2 \text{ coh.}, 35)} = 2.03$

Ordenada Orig: $|t_{\text{exp}}| = (0-a)/S_a = 4.14$

Test de Hipótesis conjunto:

$F_{\text{cal}} = 16,62$ $F_{\text{tab}(95\%, 1 \text{ coh.}, 2, 35)} = 4,12$

MON

Recta de regresión: $Y = 47.4 + 0.452 X$

Error Estándar de Calibración (SEC) = 0.24

$r = 0.6720$ ($r^2 = 0.4516$; coeficiente de alienación = 74.06%)

Test de Hipótesis independiente:

Pendiente: $|t_{\text{exp}}| = (1-b)/S_b = 6.52$ $t_{(95\%, 2 \text{ coh.}, 35)} = 2.03$

Ordenada Orig: $|t_{\text{exp}}| = (0-a)/S_a = 6.56$

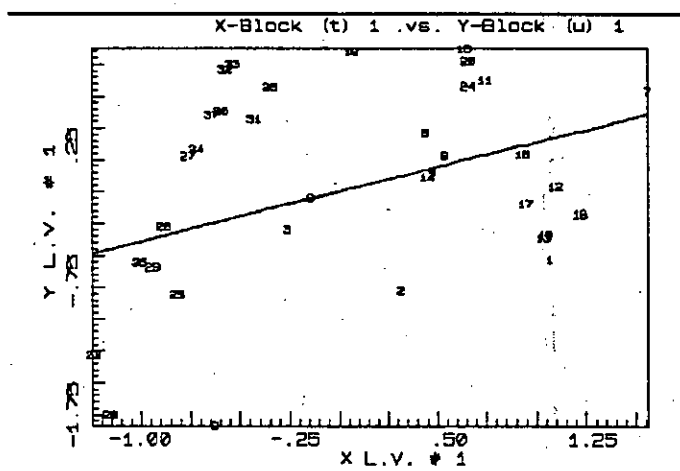
Test de Hipótesis conjunto:

$F_{\text{cal}} = 55,21$ $F_{\text{tab}(95\%, 1 \text{ coh.}, 2, 35)} = 4,12$

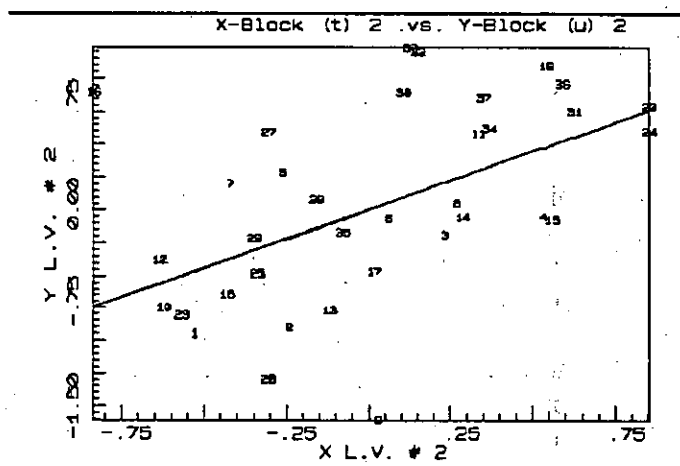
La Figura 26 no permite decidir la existencia de comportamiento no lineal en ninguna de las dos primeras variables latentes del modelo.

En la Figura 27 se esquematizan los loading asociados a cada variable. Destacar la asociación de la tercera V.L. con la variable #20 (1522 cm^{-1}) (sin explicación química bien definida).

a)



b)



c)

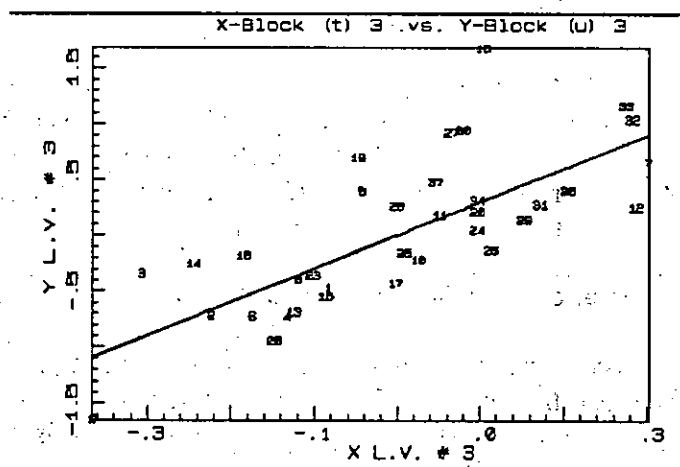


Figura 26: Scores vs Loadings para estudiar la existencia de linealidad (a) VL #1 (b) VL #2 (c) VL #3, RON y MON gasolinas "tipo B"

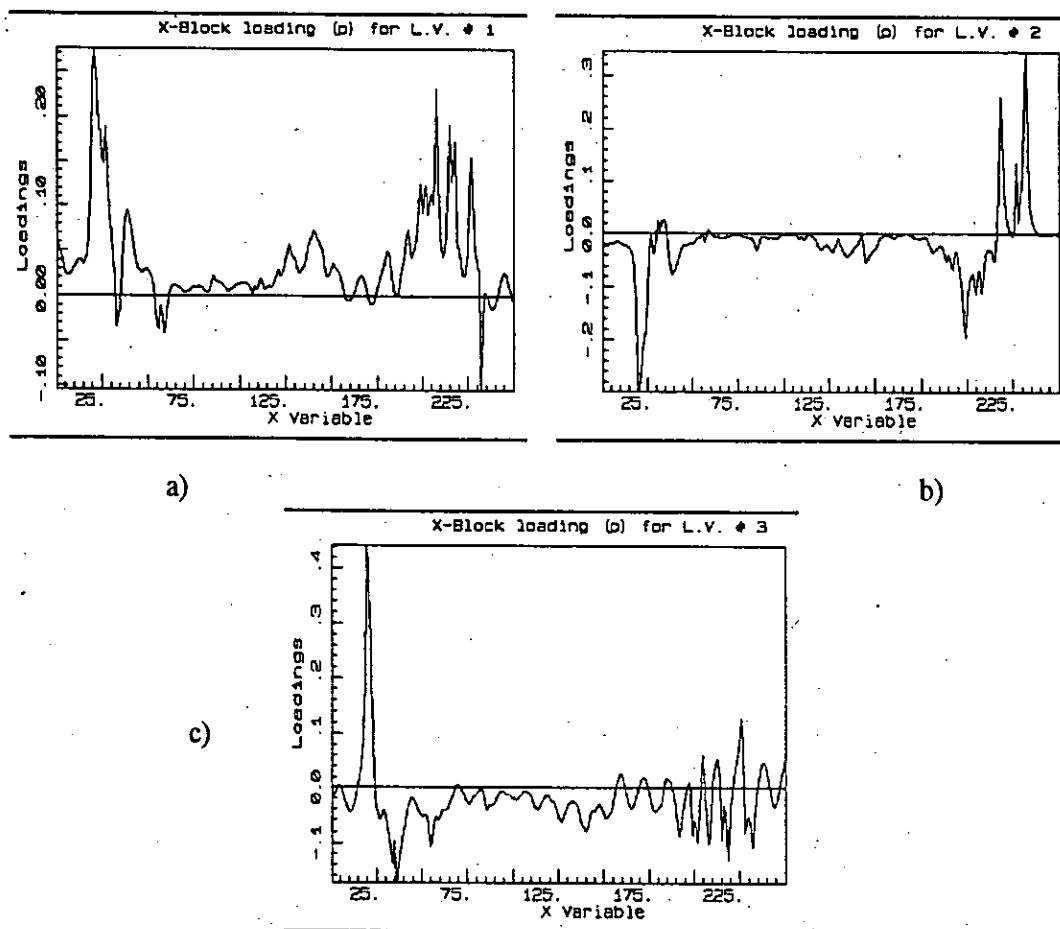


Figura 27: Relación Variable Latente - loadings (bloque X) (a) VL #1 (b) VL #2 (c) VL #3

Las variables que se correlacionan de forma positiva con RON y MON son las comprendidas entre la #175 y 250 (902 a 606 cm^{-1}). Zona que suele asociarse a grupos aromáticos. En ella se observan coeficientes de regresión altos y positivos (ver Figura 28).

6.7.3.- Estudio de la operatividad de la calibración

Dadas las circunstancias antes discutidas, la mejor, prácticamente la única, forma de comprobar si el modelo seleccionado sirve o no a los objetivos de predecir muestras diferentes a las de calibración es tomar un conjunto de muestras nuevas de las unidades productivas y comparar los índices RON y MON para ambas metodologías. En la Tabla XXXIX se resumen dicho estudio.

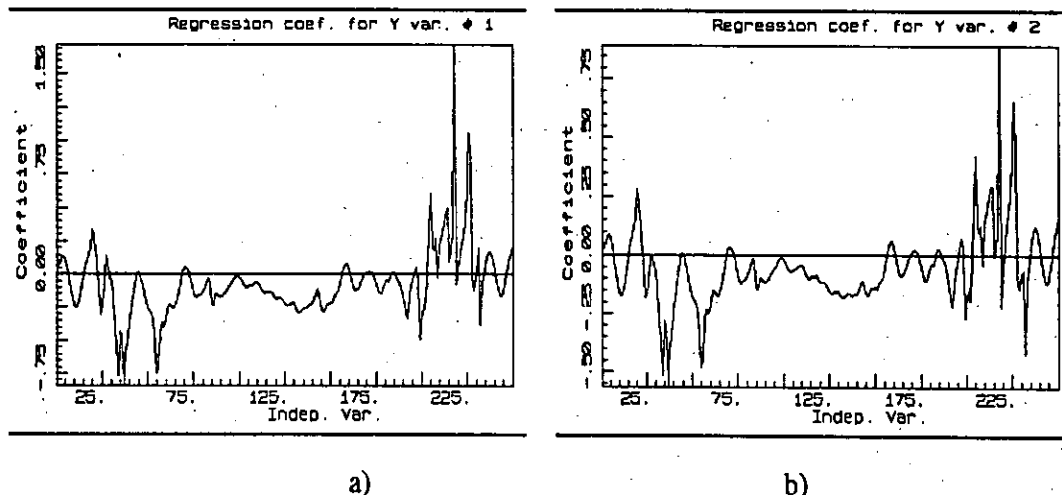


Figura 28: Coeficientes de regresión asociados a las variables predictoras (a) RON (b) MON

En general, se puede afirmar que el modelo 3BPRMCAL no funciona mal. De hecho, las muestras que peor se predicen en cuanto a RON son las #84, 94 y 96 (las mismas que se predicen peor en el modelo de sólo-RON) mientras que la #16 es la que peor se predice en MON (y no muy bien en cuanto a RON). La simple observación de sus intervalos de confianza asociados permite deducir que son muestras muy diferentes de las empleadas en la calibración; de hecho, sus valores de RON y MON están francamente fuera de los rangos de calibración.

Sirve aquí, pues, la misma discusión que la planteada en el caso del modelo para sólo RON (modelo 3BPRCAL1) en cuanto a la adecuación de introducir estas muestras en el grupo de aprendizaje. En realidad, el modelo no funciona mal ya que valores del orden de 98 N.O. se predicen bastante bien incluso estando fuera de dicho rango. Las muestras #94 y 96 presentan valores de RON diferenciados del resto de los rangos habituales considerados en el modelo de calibración.

En cuanto al resto de las muestras empleadas como correlación, sólo reseñar valores altos de los residuales de las muestras #71, 77 por lo que se han considerado como fallos del modelo para los que no se ha podido encontrar un motivo específico.

La aplicación del test t de Student a las diferencias de valores proporciona; para el RON una diferencia media de -0.18 y un valor de $|t_{\text{experimental}}| = 2.09$ el cual es muy ligeramente superior al $t_{\text{tabulado}} (95\%, 2 \text{ colas}, n-1=33) = 2.04$ con lo cual no existe evidencia clara de sesgos al aplicar el método propuesto con respecto al método clásico; de aceptar su existencia, éste sería de aprox. -0.2 N.O. Con respecto al MON, el valor medio de las diferencias es 0.04 y el valor de $|t_{\text{experimental}}| = 0.50$ el cual es claramente inferior al $t_{\text{tabulado}} (95\%, 2 \text{ colas}, n-1=34) = 2.04$; lo cual indica que para el MON no hay un sesgo

significativo a la hora de aplicar la metodología propuesta.

Tabla XXXIX: Seguimiento del modelo 3BPRMCAL, gasolina "tipo B"

MUESTRA	RON				MON			
	REAL	PREDICHO	INT.CONF.	DIFERENCIA	REAL	PREDICHO	INT.CONF.	DIFERENCIA
2	96.6	96.2	0.35	-0.4	86.4	86.1	0.28	-0.3
9	96.6	96.2	0.21	-0.4	87.0	86.3	0.18	-0.7
10	96.0	96.9	0.23	0.9	86.9	86.7	0.19	-0.2
14	97.0	96.3	0.24	-0.7	87.1	86.4	0.19	-0.7
26	96.3	95.6	0.40	-0.7	86.1	86.0	0.29	-0.1
28	96.4	95.9	0.35	-0.5	86.8	86.2	0.28	0.6
34	97.6	97.6	0.53	0.0	86.7	87.0	0.36	0.3
41	97.9	97.6	0.79	-0.3	87.2	86.9	0.46	-0.3
57	97.6	97.1	0.48	-0.5	86.4	86.7	0.29	0.3
61	98.0	97.5	0.41	-0.5	87.0	86.9	0.29	-0.1
66	96.8	96.9	0.27	0.1	86.1	86.7	0.20	0.6
69	97.7	97.3	0.29	-0.4	86.5	86.8	0.24	0.3
70	97.0	97.2	0.31	0.2	86.9	86.8	0.26	-0.1
71	96.5	97.3	0.37	0.8	86.0	86.9	0.29	0.9
72	97.2	96.9	0.23	-0.3	86.1	86.7	0.19	0.5
73	98.1	97.5	0.48	-0.6	87.0	87.0	0.34	0.0
74	97.6	97.3	0.30	-0.3	86.5	86.8	0.24	0.3
75	97.7	97.4	0.58	-0.2	86.5	86.9	0.37	0.4
76	98.7	98.0	0.46	-0.5	86.8	87.2	0.38	0.4
77	97.5	96.8	0.38	-0.5	85.9	86.7	0.31	0.8
78	97.9	97.2	0.53	-0.5	87.5	86.8	0.32	-0.7
79	98.4	98.3	0.50	-0.1	87.5	87.3	0.40	-0.2
80	98.0	97.7	0.67	-0.3	87.4	86.8	0.41	-0.6
81	97.7	97.4	0.77	-0.3	86.6	86.7	0.47	0.1
82	97.2	97.0	0.26	-0.2	86.7	86.6	0.20	-0.1
84	96.5	97.4	1.30	0.9	86.1	87.3	0.84	1.2 *
85	96.4	96.4	0.24	0.0	85.8	86.4	0.17	0.5
90	96.8	96.1	0.26	-0.7	86.8	86.2	0.21	-0.6
94	98.4	97.0	0.33	-1.4 *	87.4	86.8	0.27	-0.6
96	97.8	96.0	0.25	-1.8 *	86.0	86.3	0.21	0.3
100	96.1	96.3	0.26	0.2	86.0	86.3	0.21	0.3
104	96.0	96.7	0.52	0.7	86.1	86.4	0.35	0.3
107	96.4	95.5	1.30	-0.9	86.6	86.1	0.75	-0.5
109	96.3	95.7	1.30	-0.6	86.5	86.2	0.74	-0.3
113	98.1	98.3	0.99	0.2	87.2	87.3	0.60	0.0
115	97.7	98.4	0.50	0.7	86.7	87.2	0.44	-0.5

RON: $SEP^2 = 0.3900$; $SEP = 0.59$ (todas las muestras)

$SEP^2 = 0.2615$; $SEP = 0.51$ ($n=34$) (sin muestras denotadas con (*))

MON: $SEP^2 = 0.2364$; $SEP = 0.49$ (todas las muestras)

$SEP^2 = 0.2020$; $SEP = 0.45$ ($n=35$) (sin muestras denotadas con (*))

Se puede observar que la determinación conjunta de RON y MON ha permitido mejorar las características predictivas de los modelos, en el caso del MON, podría atribuirse al menor número de muestras de seguimiento que se han considerado, pero esto

no es cierto en el caso del RON .

A partir de estos datos, limitados por el número de muestras considerado, se puede afirmar que la predicción simultánea de RON y MON realizada mediante la metodología PLS-2-BLOCK proporciona resultados más satisfactorios que el uso de los algoritmos de PLS-1-BLOCK.

6.7.4.- Conclusión

El modelo predictivo para determinar simultáneamente RON y MON parece revelarse como adecuado ya que conduce a menores errores en la predicción de los valores que cada uno de los modelos diseñados para su determinación individual. Esto se debe tanto al diferente número de variables latentes encontrados en los modelos individuales como a la complejidad de las muestras abordadas y, al menor número de muestras de seguimiento que se han considerado. A pesar de lo cual el modelo parece ser correcto, quedando a expensas de una confirmación más extensiva.

En el intento por primar la predicción del MON se ha visto que para este parámetro no hay un sesgo estadístico (con un $SEP=0.2$) mientras que para el RON el sesgo es de -0.18 (si bien el test estadístico no es concluyente a la hora de establecer su existencia), el SEP asociado al RON es 0.26.

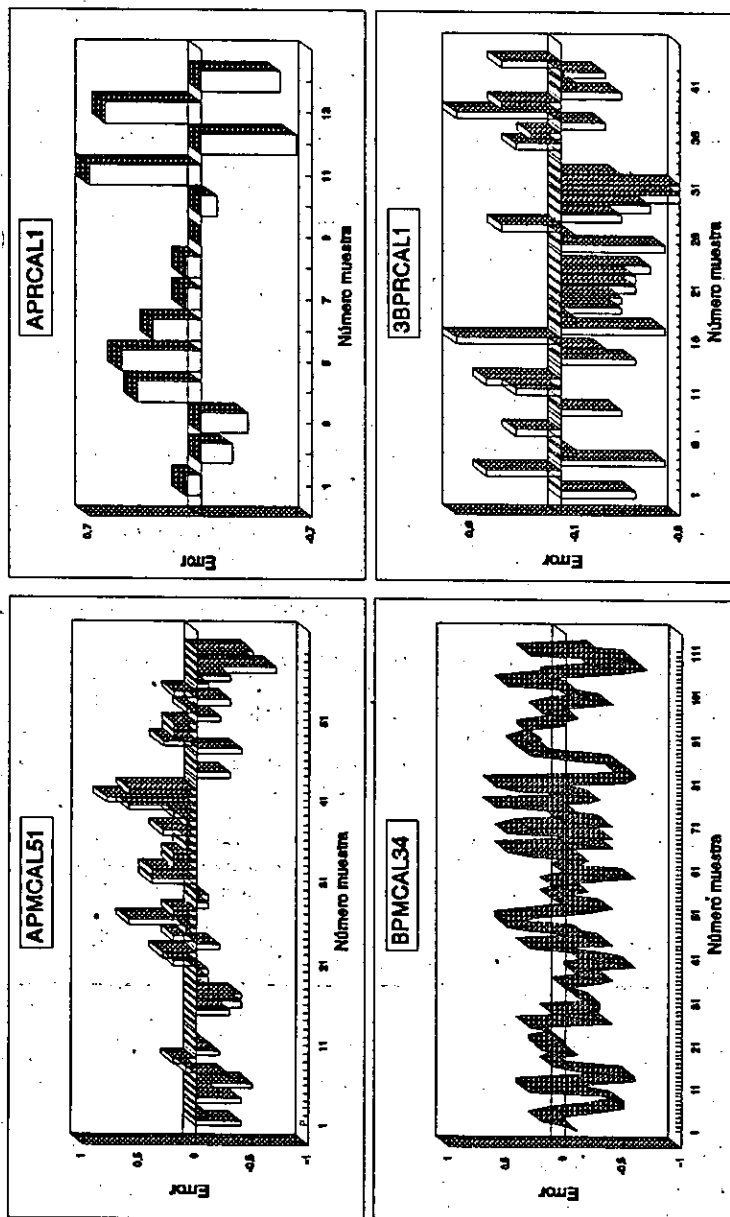
7.- CONCLUSIONES GENERALES

- 1.- La metodología de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (zona media) combinada con técnicas de análisis multivariante (PLS) se revela como muy interesante para la aplicación en la predicción de los valores de RON y MON en gasolinas (naftas) tanto de tipo FCC como PLATFORMADAS.
- 2.- Se obtienen resultados estadísticamente iguales a los obtenidos empleando los métodos ASTM-CFR (en el peor caso, ligeramente inferiores con un sesgo de -0.2 N.O.).
- 3.- Los errores estándar de predicción (SEP) son inferiores a 0.4 N.O. y menores en todos los casos a los intervalos permitidos por ASTM. Además, deber recordarse que el error transmitido a los modelos por la incertidumbre de ASTM es del orden de 0.1 N.O. (casi un tercio del error total).
- 4.- Los valores de precisión (repetibilidad y reproducibilidad) de la técnica FT-MIR-PLS son excelentes. La repetibilidad (medida como desviación típica de 10 medidas diferentes en un mismo día) se establece como inferior a 0.1 N.O. y la reproducibilidad (desviación típica de 32 medidas diferentes en días no consecutivos) es inferior a 0.3 N.O.
Estos valores representan un tercio de los valores de repetibilidad y reproducibilidad establecidos mediante la metodología ASTM.
- 5.- Los resultados obtenidos coinciden plenamente con los encontrados para NIR. Incluso mejoran los presentados en algunos trabajos de la bibliografía referente al tema permitiendo emplear recursos materiales fácilmente disponibles en los laboratorios analíticos industriales en lugar de proceder a la adquisición de nuevos equipos.
- 6.- El sistema es fácilmente automatizable mediante el uso de un sistema FIA para la introducción de muestras y acoplamiento de una sonda de medida basada en fibras ópticas para la zona IR media.
- 7.- Debido a requisitos contractuales y legales, las medidas finales de RON y MON (antes de la certificación del producto) deben realizarse mediante los métodos ASTM, ahora bien, la vía FT-MIR-PLS es un excelente complemento para realizar medidas rutinarias de control de planta y/o medidas previas.
- 8.- La Tabla Resumen muestra las ventajas competitivas obtenidas al emplear la metodología FT-MIR-PLS como técnica complementaria.
- 9.- A pesar de que en algunos de los modelos de calibración desarrollados puedan establecerse matices estadísticos en cuanto a la validación, la operatividad es satisfactoria en todos los modelos. El esquema presentado a continuación resume los

residuales obtenidos así como los intervalos de confianza permitidos por ASTM para los métodos normalizados. Se aprecia como todos los residuales son inferiores a los límites excepto dos muestras en el modelo para la determinación del RON en gasolinas platformadas tipo B (modelo 3BPRCAL1).

Tabla Resumen: Metodología FT-MIR-PLS vs ASTM

Metodología FT-MIR-PLS	Metodología ASTM
costo inicial moderado (aprox. 3.8 Mpts/unidad)	costo inicial alto (aprox. 24 Mpts/equipo); necesarios dos al menos
bajo volumen de muestra (<15 mL)	alto volumen de muestra (mínimo 500 mL)
medida sencilla y sin grandes influencias ambientales	proceso de medida complicado y afectado por condiciones ambientales
reparaciones y/o mantenimiento preventivo sencillo y esporádico	reparaciones y/o mantenimiento preventivo difícil y relativamente frecuentes, alto costo asociado
control de equipo sencillo y de costo despreciable	control de equipos difícil y costoso
no necesita "patrones" en cada medida	requiere un calibrado por pequeños grupos de muestra con mezclas de sustancias patrones de alta calidad (alto costo)
intervalos de repetibilidad y reproducibilidad excelentes	intervalos de repetibilidad y reproducibilidad muy altos
automatización asequible y de costo moderado	automatización no posible
condiciones de trabajo limpias y ergonómicas	condiciones de trabajo ruidosas, hay vapores y gases; no se tiene ergonomía
sistema adecuado para largas series de muestras, tiempo de retardo pequeño	sistema inadecuado para largas series de muestras, tiempo de retardo alto; cada cierto número de muestras debe dejarse reposar el motor
adecuado para realizar otros análisis, reduciendo el tiempo de amortización y flexibilidad	inadecuado para realizar otros análisis, no tiene flexibilidad



8.- BIBLIOGRAFIA

ALLEN, T.W.; HURTUBISE, R.J.; SILVER, H.F., (1985), *Anal.Chem.*, 57, 666-671

ANDRADE, J.M.; MUNIATEGUI, S.; LOPEZ, P.; PRADA, D., (1995), *Analyst*, 120, 249-253

ANTOON, M.K.; KOENIG, J.H.; KOENIG, J.L., (1977), *Applied Spectroscopy*, 31 (6), 518-524

ASTM D1319, (1995), Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption, Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.01

ASTM D2699, (1995), Standard Test Method for Knock Characteristics of Motor Fuels by the Research Method, Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.04

ASTM D2700, (1995), Standard Test Method for Knock Characteristics of Motor Fuels by the Motor Method, Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.04

ASTM D2855, (1995), Standard Test Method for Research and Motor Method Octane Ratings using On-line Analyzers, Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.04

ASTM D4057, (1995), Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products, Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.03

BARNES, D.; DENT, G., (1994), *Spectroscopy Europe*, 6 (2), 8-14

CASWELL, K.A.; GLASS, T.E.; SWANN, M.; DORN, H.C., (1989), *Anal.Chem.*, 61, 206-211

CRAWFORD, N.R.; HELLMUTH, W.W., (1990), *Fuel*, 69, 443-447

DE LA GUARDIA, M.; GARRIGUES, S.; GALLIGNANI, M.; BURGUERA, J.L.; BURGUERA, M., (1992), *Anal.Chim.Acta*, 261, 53-57

DE LA GUARDIA, M.; GALLIGNANI, M.; GARRIGUES, S., (1993), *Anal.Chim. Acta*, 282, 543-550

DELGUE, M., (1993), *Química e Industria*, Julio-Agosto, 14-18

DESCALES, B.; LAMBERT, D.; MARTENS, A., (1989), *Pétrole et Techniques*, 349,

Juin-Juillet, 2-8

DIEHL, J.W.; FINKBEINER, J.W.; DISANZO, F.P., (1992), *Anal.Chem.*, 64, 3202-3205

DIFOGGIO, R.; SADHUKHAN, M.; RANC, M.L., (1993), *Oil & Gas Journal*, May, 87-90

DOERFFEL, K., (1994), *Fresenius J. of Anal.Chem.*, 348, 183-187

EVANS, D.G.; SCOTTER, C.N.G.; DAY, L.Z.; HALL, M.N., (1993), *J. Near Infrared Spectrosc.*, 1, 33-44

GALLIGNANI, M.; GARRIGUES, S.; DE LA GUARDIA, M., (1993), *Anal.Chim. Acta*, 274, 267-274

GALLIGNANI, M.; GARRIGUES, S.; DE LA GUARDIA, M.; BURGUERA, J.L.; BURGUERA, M., (1994a), *Talanta*, 41 (5), 739-745

GALLIGNANI, M.; GARRIGUES, S.; DE LA GUARDIA, M., (1994b), *Analyst*, 119, 653-657

GARFIELD, F.M., (1993), *Principios de Garantía de Calidad para Laboratorios Analíticos*, Edit. AOAC International

GARRIGUES, S.; GALLIGNANI, M.; DE LA GUARDIA, M., (1992), *Analyst*, 117, 1849-1853

GARRIGUES, S.; GALLIGNANI, M.; DE LA GUARDIA, M., (1993), *Anal.Chim. Acta*, 281, 256-264

GARRIGUES MATEO, S. (1994), *Análisis Cuantitativo por Espectrometría IR empleando la Transformada de Fourier*, Memoria de Tesis Doctoral. Departamento de Química Analítica. Universitat de Valencia.

GONZALEZ, A.G.; ASUERO, A.G., (1993), *Fresenius J. of Anal.Chem.*, 346, 885-887

HAALAND, D.M.; EASTERLING, R.G.; VOPICKA, D.A., (1985), *Applied Spectroscopy*, 39 (1), 73-84

HANSEN, P.J.; JURS, P.C., (1987), *Anal.Chem.*, 59, 2322-2327

- MARTENS, H.; NAES, T., (1989), *Multivariate Calibration*, John Willey & Sons
- HARTMAN, C.; SMEYERS-VERBEKE, J.; MASSART, D.L., (1993), *Analisis*, 21, 125-132
- HASENOEHRL, E.J.; PERKINS, J.H.; GRIFFITHS, P.R., (1992b), *Anal.Chem.*, 64, 656-663
- HASENOEHRL, E.J.; PERKINS, J.H.; GRIFFITHS, P.R., (1992a), *Anal.Chem.*, 64, 705-710
- HONINGS, D.E.; HIRSCHFELD, T.B.; HIEFTJE, G.M., (1985), *Anal.Chem.*, 57, 443-445
- ICHIKAWA, M.; NONAKA, N.; TAKADA, I.; ISHIMORI, S., (1992), *Applied Spectroscopy*, 46 (6), 966-971
- IRVIN, J.A.; QUICKENDEN, T.I., (1983), *J. of Chemical Educ.*, 60 (9), 711-712
- KELLY, J.J.; BARLOW, C.H.; JINGUJI, T.M.; CALLIS, J.B., (1989), *Anal.Chem.*, 61, 313-320
- KELLY, J.J.; CALLIS, J.B., (1990), *Anal.Chem.*, 62, 1444-1451
- KVALHEIM, O.M.; AKSNES, D.W.; BREKKE, T.; EIDE, M.O.; SLETTEN, E., (1985), *Anal.Chem.*, 57, 2858-2864
- LOHNINGER, H.; VARMUZA, K., (1987), *Anal.Chem.*, 59, 236-244
- LUKE, L.A.; RAY, J.E., (1984), *Analyst*, 109, 989-992
- MARIS, M.A.; BROWN, C.W.; LAVERY, D.S., (1983), *Anal.Chem.*, 55, 1694-1703
- MOHAMMED, A.H.A-K.; HANKISH, K., (1985), *Analyst*, 110, 1477-1480
- MÜHL, J.; SRICA, V.; MIMICA, B.; TOMASKOVIC, M., (1982), *Anal.Chem.*, 54, 1871-1874
- OBERRAUCH, E.; MAZZANTI, V.; LUNELLI, M., (1990), *Anal.Chim.Acta.*, 235, 177-188
- PARISI, A.F.; NOGUEIRAS, L.; PRIETO, H., (1990), *Anal.Chim.Acta*, 238, 95-100
- PERKINS, J.H.; HASENOEHRL, E.J.; GRIFFITHS, P.R., (1992), *Chemometrics and*

Intelligent Laboratory Systems, 15, 75-86

PROTIC-LOVASIC, G.; JAMBREC, N.; DEUR-SIFTAR, D.; PROSTENIK, M.V., (1990), *Fuel*, 69, 525-528

RASHID, H.A.; DEKRAN, S.V.; FAKHRI, N.A.; AZIZ, H.J., (1989), *Fuel Science and Technology Int'l*, 7 (3), 237-250

ROBERT, P.; BERTRAND, D.; DEVAUX, M.F., (1987), *Anal.Chem.*, 59, 2187-2191

SADEGHI-JORABCHI, H.; WOOD, V.M.; JEFERY, F.; BRUSTER-DAVIES, A.; LOH, N.; COOMBS, D., (1994), *Spectroscopy Europe*, 6 (2), 16-21

SMITH, M.J.; MAY, T.E., (1992), *International Laboratory*, May, 18-24

SPECTRA-TECH, (1994), *Información Técnica*, Spectra-Tech Europe Ltd., European Headquarters, WA3 7BH, U.K.

TSAO, R.; VOORHEES, K.J., (1984), *Anal.Chem.*, 56, 1339-1343

VANKEERBERGHEN, P.; VANDENBOSCH, C.; SMEYERS-VERBEKE, J.; MASSART, D.L., (1991), *Chem. Intell. Lab. Systems*, 12, 3-13

VOGH, J.W.; THOMSON, J.S., (1981), *Anal.Chem.*, 53, 1345-1350

WANG, Y.; VELTKAMP, D.J.; KOWALSKI, B.R., (1991), *Anal.Chem.*, 63, 2750-2756

WANG, Y.; LYSAGHT, M.J.; KOWALSKI, B.R., (1992), *Anal.Chem.*, 64, 562-564

WANG, Y.; KOWALSKI, B.R., (1993), *Anal.Chem.*, 65, 1174-1180

WHITE, R.G., (1964), *Handbook of Industrial Infrared Analysis*, Plenum Press, New York

WILSON & WILSON, (1976), *Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol VI, *Analytical Infrared Spectroscopy*, Elsevier

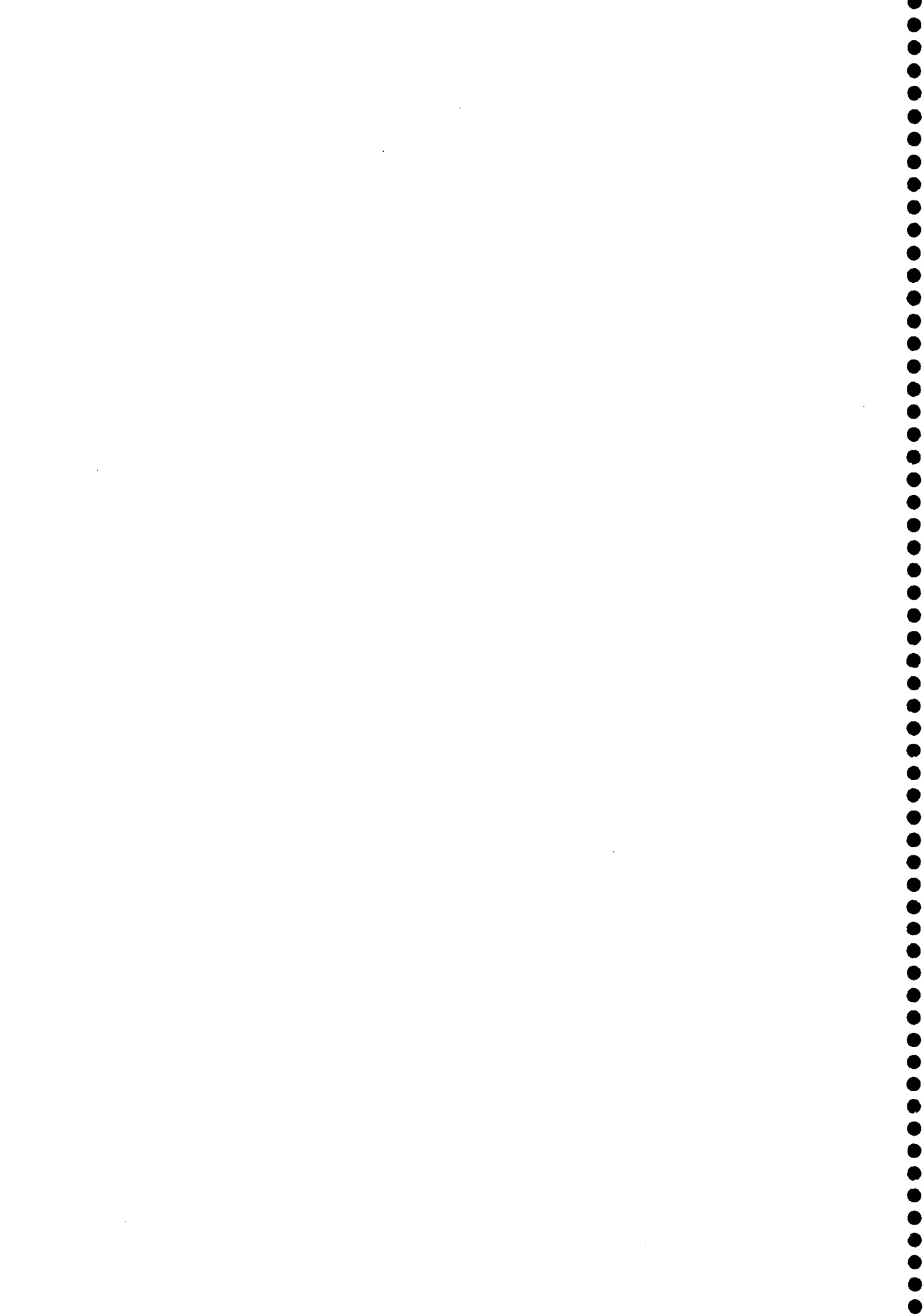
WORKMAN, J.; ANDREN, H., (1993), *International Laboratory*, April, 26-32

ZETTER, M.S.; POLITZER, B.A., (1993), *Hydrocarbon Processing*, March, 103-106

ZHAOHUI, Ch.; XINLU, F., (1992), *Hydrocarbon Processing*, January, 94-96

XI.- CONTROL DE CALIDAD MULTIVARIANTE EN QUEROSENO

- A.- SELECCION DE VARIABLES ANALITICAS EN EL CONTROL DE CALIDAD DEL QUEROSENO**
 - A.1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA. VARIABLES Y MUESTRAS**
 - A.2.- DATOS HISTORICOS (1985-1990). DETECCION DE ANOMALOS**
 - A.3.- ANALISIS DE DATOS HISTORICOS (1985-1990)**
 - A.4.- ANALISIS DE DATOS DE VALIDACION (1991-1995)**
- B.- PREDICCION DE PROPIEDADES DEL QUEROSENO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL Y CALIBRACION MULTIVARIANTE**
 - B.1.- SISTEMATICA EXPERIMENTAL EMPLEADA**
 - B.2.- TOMA DE MUESTRA**
 - B.3.- ESPECTROS Y DIGITALIZACION**
 - B.4.- PREDICCIONES MEDIANTE MLR**
 - B.5.- PREDICCIONES MEDIANTE PCR**
 - B.6.- PREDICCIONES MEDIANTE PLS**
- C.- CONCLUSIONES**
- D.- BIBLIOGRAFIA**



A.1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA. VARIABLES Y MUESTRAS

A partir de lo discutido en el Capítulo VIII, aquí se pretende seleccionar un subconjunto de variables físico-químicas del queroseno que permita el control más rápido y sencillo de la calidad de este producto. La idea no es tanto afirmar que éstas son las únicas variables a controlar (simplemente, por cuestiones contractuales) sino que debido a que son las más adecuadas para explicar la dispersión o distribución de las muestras, son las que deben controlarse con mayor cuidado y, muy probablemente, si en ellas no se presentan problemas, tampoco en las otras aparecerán.

Este hecho ya es importante en el control de calidad

- ▶ de recepción: para verificar rápidamente si el producto recibido cumple especificaciones
- ▶ de producción: se sabrá qué variables deben someterse a un mayor control tanto desde el punto de vista productivo como de laboratorio (mayor énfasis en la calidad de los procedimientos analíticos asociados a estas variables "esenciales")

Para ello se han recopilado todos los informes de calidad de querosenos para aviación desde el año 1985 hasta el 1995 (primera mitad). En total se dispuso de 283 muestras. De ellas, las 184 primeras (período 1985-1990) se emplearon como primer conjunto de estudio (conjunto histórico) y las 99 restantes como segundo grupo de estudio (conjunto de validación).

Un problema importante que ya se ha indicado (ANDRADE et al, 1993) en este tipo de estudios es cómo "validar" las conclusiones. Es claro que emplear métodos con los cuales se tiene una cierta experiencia y disponer de bibliografía matemática y química en el presente u otros campos de interés constituye una "validación de mínimos". Ahora bien, la industria será bastante reticente a aceptar o emplear cualquier metodología que no haya comprobado que "funciona". Por esta razón, se han tomado dos períodos de producción totalmente diferentes e independientes de forma que si los resultados se confirman (dentro de unos márgenes razonables), las conclusiones y la metodología serán aceptables.

Ello teniendo siempre presente que una industria es algo dinámico; es decir, que el producto (queroseno) cambiará por el simple hecho del cambio de materias primas; evolución, desgaste o modificación de las condiciones de operación de las unidades productivas, etc. A pesar de ello, cabe esperar como hipótesis de partida que las características más relevantes o importantes (esenciales desde el punto de vista de la información) se mantengan relativamente estables. Son éstas las que conviene detectar puesto que sobre ellas deberá ejercerse mayor control.

A.1.1.- VARIABLES

A lo largo de los diez años de producción, algunos parámetros de control se han modificado o sustituido, por lo que aquí sólo se recogen aquellas variables que se analizaron en todas las muestras (si hubo cambio de procedimiento de ensayo, se toma como equivalente). En total se dispone de veintiseis parámetros que se presentan en la Tabla I.

Tabla I: Relación de variables empleadas en los estudios

#	Denominación	Referencia	Unidades	Abreviatura
1	Densidad específica	ASTM D 1298	**	Densidad
2	Gomas existentes	ASTM D 381	mg/100mL	Gomas
3	Azufre total (por Rayos-X)	ASTM D 4294	% (p/p)	%S
4	Punto Inicial de Ebullición	ASTM D 86	°C	IBP
5	Destilado 10%	ASTM D 86	°C	10%
6	Destilado 50%	ASTM D 86	°C	50%
7	Destilado 90%	ASTM D 86	°C	90%
8	Punto Final de Ebullición	ASTM D 86	°C	FBP
9	Residuo	ASTM D 86	°C	Residuo
10	Pérdidas	ASTM D 86	°C	Pérdidas
11	Punto de inflamación (Abel)	IP 170	°C	Flash
12	Punto de cristalización	ASTM D 2386	°C	Cristalización
13	Viscosidad (a -20°C)	ASTM D 445	mm ² /s	Viscosidad
14	Conductividad eléctrica	ASTM D 2624	pS/m	Conductividad
15	Acidez total	ASTM D 3242	mg KOH/g	Acidez
16	Producto anilina-densidad	ASTM D 611	**	AGP
17	Contenido en aromáticos	ASTM D 1319	% (v/v)	Aromáticos
18	Contenido en olefinas	ASTM D 1319	% (v/v)	Olefinas
19	Índice de separación del agua	ASTM D 2550/3948	**	WSIM
20	Punto de humo	IP 57	mm	Humo
21	Contenido en cobre	IP 225	µg/Kg	Cu
22	Estabilidad térmica a la oxidación	ASTM D 3241	**	JFTOT
23	Test Doctor	IP 30	clasificación	Doctor
24	Corrosión a la tira de cobre	ASTM D 130	clasificación	Corr.Cu
25	Corrosión a la tira de plata	IP 227	clasificación	Corr.Ag
26	Tolerancia al agua	ASTM D 1094	clasificación	Tolerancia

En caso de que faltase algún dato, éste se estimaba mediante los algoritmos desarrollados por Garner (GARNER et al, 1991; STAPANIAN et al, 1993) y basados en criterios de la Distancia Generalizada y la Kurtosis Multivariante. De todas formas, el número de datos missing es bajo ya que los informes de calidad para la venta del producto deben entregarse completos.

En la Tabla I se aprecia que algunas variables son ordinales ("clasificación" en la Tabla I) y, por consiguiente, se habla de grado de calidad más que de un valor numérico. Previamente a los estudios, se procedió a su codificación numérica según las clases indicadas en la Tabla II

Tabla II: Codificación seguida para las variables cualitativas

Doctor	Corr. Cu	Corr. Ag	Tolerancia	JFTOT
pasa → 1	grado 1a → 1	grado 0 → 1	interfase/separación 1/1 → 1	ΔP 0 a 5 → 1
no pasa → 0	1b → 1	1 → 2	1/2 → 2	5 a 9 → 2
	2a → 2	2 → 3	1b/1 → 3	10 a 20 → 3
	2b → 2	3 → 4	1b/2 → 4	21 a 23 → 4
	2c → 2	4 → 5		
	2d → 2			
	2e → 2			
	3a → 3			
	3b → 3			
	4a → 4			
	4b → 4			
	4c → 4			

La codificación no es un punto crucial por dos motivos:

- ▶ Se trabajará con datos estandarizados (autoescalados)
- ▶ Los ensayos de la Tabla II pueden considerarse tipo pasa/no pasa; pero cuando los querosenos son correctos en los restantes parámetros, estas variables no suelen producir grandes problemas. De hecho, la desviación típica que se ha encontrado para las cinco variables es cero o casi cero, motivo por el cual deben ser eliminadas de los estudios multivariantes (sería una primera eliminación de variables "no esenciales").

En la Tabla III se realiza una clasificación esquemática de las variables de acuerdo con su significación química más relevante (ASTM D1655, 1995; ASTM D3699, 1995; DERD2494, 1994; DYROFF, 1989) ya que después será necesario para la interpretación de los resultados. La clasificación no pretende ser exhaustiva (para más información ver ref. cit.) ya que se irán aportando más detalles a medida que sean necesarios.

Una dificultad añadida, no prevista, es que en el segundo conjunto de datos (1991-1995) la variable "Gomas" (ASTMD 381, 1995), presenta una desviación típica próxima a cero. De hecho, de las 99 muestras, sólo las #8, 10, 16 y 17 presentan valores que difieren del valor habitual (1 mg/100 mL); concretamente, 2.0, 2.0, 2.0 y 3.0 mg/100 mL, respectivamente. Tales valores no son problemáticos ya que el límite aceptable es 7mg/100 mL. En consecuencia, la variable Gomas debe ser eliminada de este conjunto de datos.

Pero si esto es así, también deberá eliminarse del primero (1985-1990) ya que la metodología de Rotaciones Procrusteanas aplicada parte de la igualdad de variables de los espacios dimensionales iniciales.

Tabla III: Agrupación de variables por su significado principal

Característica	Variable
Cálculo de pesos y energía	Densidad AGP
Volatilidad (atomización)	Punto Inicial de Ebullición Destilado 10% Destilado 50% Destilado 90% Punto Final de Ebullición Viscosidad (Densidad)
Depósitos en maquinarias	JFTOT
Características de quemado	Punto de humo Aromáticos Olefinas
Estabilidad en almacenamiento	Gomas
Fluidez (contaminación por ligeros)	Freezing (Viscosidad)
Seguridad en manejo (contaminación por ligeros)	Flash Tolerancia WSIM
Otros (impurezas y varios)	Conductividad eléctrica Contenido en cobre %S

El aparente conflicto, no lo es tanto, ya que la variable Gomas (hasta donde se ha podido saber) nunca ha presentado problemas en la producción del queroseno. A pesar de ello, se presentan simultáneamente los dos estudios (con y sin Gomas) para el conjunto de datos de 1985-1990 ya que así se puede analizar la "estabilidad" de los estudios.

Por similitud con otros estudios multivariantes y porque, en realidad, este es el objetivo esencial, al primer conjunto de datos se le denomina "*conjunto histórico*" y al segundo, "*conjunto de validación*".

Debido a las diferentes escalas de medida, se trabajará siempre con datos autoescalados.

A.2.- DATOS HISTORICOS (1985-1990). DETECCION DE ANOMALOS

El primer paso a realizar en todo estudio multivariante es la localización y eliminación (corrección) de datos anómalos y/o influenciales.

Para ello, y dada la ausencia de reglas universales, se han empleado varios criterios basados en reglas univariantes clásicas. Ahora bien, es mucho más lógico tratar de emplear criterios multivariantes ya que es bien conocido que una muestra puede no tener ningún valor extremo y, sin embargo, ser una muestra influyente. Dos interesantes criterios multivariantes con los cuales se tiene experiencia y que conducen a resultados bastante buenos son los algoritmos basados en la Distancia Generalizada de Mahalanobis y el de la Kurtosis Multivariante (GARNER et al, 1991; STAPANIAN et al, 1993). Sin entrar en grandes detalles (que pueden encontrarse en ambas referencias), se trata de considerar todas las correlaciones entre variables y evaluar si cada resultado está dentro de los intervalos de confianza esperados.

Una ventaja interesante es que no sólo indican qué dato de la muestra presenta problemas sino que proponen un resultado alternativo que permite su corrección (en lugar de eliminar sistemáticamente las muestras, lo que, a la postre, es información perdida).

En este trabajo se han considerado interesante ambos algoritmos y se ha adoptado esta metodología de trabajo (si bien es más lenta que las clásicas de eliminación de datos extremos). La Tabla IV resume las situaciones más sobresalientes. Se descubrieron dos errores de transcripción que fueron corregidos sin mayores problemas.

Tabla IV: Resumen de los datos anómalos /influenciales encontrados. Datos históricos

# Muestra	Variable	Tipo de error(*)	Valor experimental	Valor medio	Acción
118	Varías	anómalo	—	—	eliminación
20	Viscosidad	B	2.46	3.5	sustitución
21	Gomas	A	2.0	1.2	sustitución
24	Gomas	A	2.0	1.2	sustitución
24	Olefinas	A	5.0	1.3	sustitución
25	Olefinas	A	5.0	1.3	sustitución
26	Gomas	A	2.0	1.2	sustitución
29	Olefinas	A	3.2	1.3	sustitución
80	Viscosidad	A	5.1	3.5	sustitución
92	Punto humo	B	19	25	sustitución
174	Aromáticos	A	32.2	13.5	sustitución

(*) A= valor más Alto; B= valor más Bajo

Cabe hacer una reflexión respecto a la depuración de datos y es que tan sólo deben depurarse aquellas muestras (necesariamente pocas) que presenten valores francamente divergentes del resto. A lo largo de los trabajos realizados, se ha visto que una depuración excesiva conduce a lo que se puede denominar "*la variabilidad intrínseca de los datos*". La depuración llevada a sus extremos sólo dejaría dos o tres puntos.

El criterio seguido, pues, en todos los trabajos de esta Memoria ha sido la depuración inicial de los datos más claramente aberrantes o aquellos que perjudiquen los modelos encontrados tratando de no falsear las conclusiones (algo relativamente sencillo si la depuración es profunda).

En este sentido, además de los algoritmos de la Distancia Generalizada y de la Kurtosis, se ha optado por usar un tercer criterio (como confirmación) basado en las Rotaciones de Procrustes y explicado en el epígrafe 3.3. del Capítulo VIII. El inconveniente principal es que debe conocerse mediante estudios previos el número más probable de componentes principales que describen al sistema (al menos, un valor aproximado). De todas formas, como todas las etapas de los estudios multivariantes deben realizarse de forma "iterativa", esto no es un problema en sí mismo.

Las gráficas que se obtienen representan para cada muestra, el ángulo obtenido al comparar los subespacios original y reconstruido dejando fuera cada muestra. Mayor ángulo, mayor influencia de la muestra y más probabilidades de que se trate de un anómalo.

La Figura 1 recoge dos casos de este capítulo (concretamente, las muestras de validación). El primero (a) indica que la muestra #54 actúa como muestra conflictiva; el segundo (b) presenta una situación donde no hay problemas.

A.3.- ANALISIS DE LOS DATOS HISTORICOS (1985-1990)

A.3.1.- SELECCION DEL NUMERO OPTIMO DE COMPONENTES PRINCIPALES

A.3.1.1.- Criterio W_m de Krzanowski

En el Capítulo VIII, epígrafe 3.2., se presentó el criterio W_m de Krzanowski que se empleará a continuación y que ha conducido en otras ocasiones a buenos resultados (DEANE y MACFIE, 1989; SCARPONI et al, 1990; ANDRADE et al, 1994; CARLOSENA et al, 1995) a pesar de que tiene un pequeño problema operativo consistente en que, con cierta frecuencia, aparecen valores pequeños de W_m entre dos valores mayores. También se puede observar que hay valores negativos.

En cuanto a los valores negativos, simplemente se deben a que el componente m explica mayor cantidad de información que el componente $m-1$ (tiene un PRESS mayor).

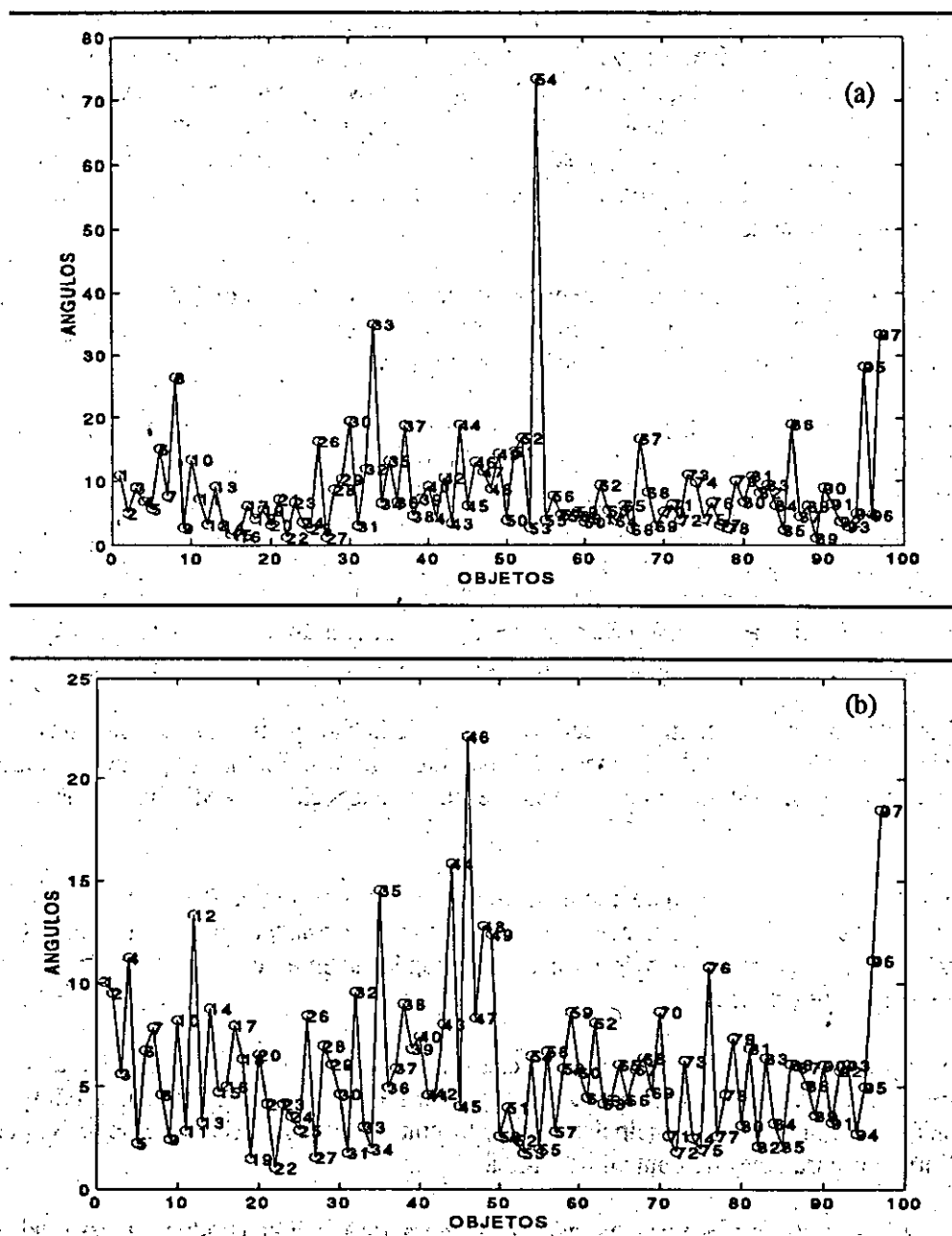


Figura 1: Uso de las Rotaciones de Procrustes para detectar la presencia de anómalos (a) la muestra #54 presenta problemas (b) no se aprecian anómalos

En lo que se refiere a la presencia de valores pequeños entre dos mayores (lo que se denomina "sandwich"), se debe a la similitud de los autovalores obtenidos en la descomposición de la matriz de datos (KRZANOWSKI, 1987a). Cuando los autovalores $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_p$ (que estiman a los de la población, $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_p$) presentan valores muy próximos, es cierto que (por ejemplo) $\lambda_1 > \lambda_2 > \max(\lambda_3, \lambda_4)$ pero no es necesariamente cierto que $\lambda_3 > \lambda_4$; de la misma forma, $\min(\lambda_3, \lambda_4) > \lambda_5$, pero no es cierto que $\lambda_i > \lambda_{i+1}$ para $i \geq 5$. Consecuentemente, lo que se hace es investigar diferentes órdenes de cálculo de la serie W_m y obtener conclusiones (en general, se busca un decrecimiento aproximadamente monotónico).

Sutter (SUTTER et al, 1992) lo explica de forma más intuitiva diciendo que algunos componentes no son los más adecuados para predecir ni para describir aunque estadísticamente sí sean extraídos como más importantes.

El punto de corte para decidir si un componente es o no relevante es que su W_m sea ≥ 0.9 . Ahora bien, en el trabajo centrado en control de calidad se ha visto que el criterio es demasiado conservativo y puede conducir a errores (por falta de ajuste) (DEANE y MACFIE, 1989). Se ha observado que cuando se trata un conjunto de datos en los cuales hay grupos de muestras bien diferenciados (ANDRADE et al, 1994; CARLOSENA et al, 1995) el criterio conduce a muy buenos resultados ya que tan sólo hay que seleccionar aquellos para los cuales $W_m \geq 0.9$. Se está trabajando así con un criterio descriptivo y ese número de componentes principales sería, efectivamente, el que mejor describe los datos.

El problema surge en control de calidad donde, de hecho, no hay grupos de muestras (recordar Figura 1, Capítulo VIII) sino que debe retenerse la suficiente información como para reconstruir el sistema (se hablaría de una concepción "predictiva" más que descriptiva).

Una regla empírica que puede ayudar a seleccionar este problema es probar diferentes órdenes de cálculo de W_m y seleccionar aquel número de componentes para el cual los restantes valores disminuyan más o menos homogéneamente (o bien donde haya un cambio brusco de tendencia).

La Tabla V presenta la ordenación inicial de los eigenvalores y otra en la cual W_m decrece con una cierta homogeneidad. La primera línea a puntos indica el número adecuado de componentes principales adecuado con fines descriptivos; la segunda, el mejor número para fines de control de calidad.

En ambos casos se comprueba que la primera ordenación conduce a resultados confusos aunque orientan sobre la selección final. Se aprecia que el primer salto brusco (primera línea de puntos) se produce para un valor de 3 ó 4 componentes principales. A partir de diez componentes (segunda línea punteada), los valores de W_m se estabilizan y descienden suavemente. Cuando se consideran las Gomas, el segundo número de componentes principales (el que interesa con fines de control de calidad) no está muy

claro aunque se puede definir que estará entre 9 ó 10. Para las muestras sin Gomas, las conclusiones son análogas.

Tabla V: Ejemplo de ordenaciones de los eigenvalores para calcular W_m

Con Gomas				Sin Gomas			
orden de λ	W_m	orden de λ	W_m	orden de λ	W_m	orden de λ	W_m
1	5.13	1	5.13	1	5.27	1	5.27
2	0.84	3	1.76	2	0.76	3	1.80
3	0.89	2	-0.85	3	1.01	2	-0.95
4	0.27	5	1.60	4	0.10	4	1.12
5	0.40	4	-0.39	5	0.26	5	0.26
6	0.38	6	0.72	6	0.08	9	0.96
7	0.37	7	-0.36	7	0.95	6	-0.84
8	0.32	8	0.32	8	-0.05	8	0.91
9	-0.44	9	-0.44	9	-0.01	7	0.05
10	0.36	10	0.36	10	0.17	10	0.11
11	0.48	11	0.48	11	0.20	11	0.90
12	0.28	12	0.28	12	0.11	14	0.09
13	0.25	13	0.25	13	0.06	12	0.02
14	0.23	14	0.23	14	-0.08	13	0.06
15	-0.28	15	-0.28	15	0.27	15	0.18
16	-0.11	16	-0.11	16	0.04	16	0.04
17	0.19	17	0.19	17	0.03	17	0.03
18	0.05	18	0.05	18	0.02	18	0.02
19	-0.01	19	-0.01	19	0.08	19	0.08
20	0.04	20	0.04				

Resulta claro que el criterio de Krzanowski conduce a una cierta indeterminación en el cálculo del número óptimo de componentes principales que deben considerarse en el control multivariante (no así para fines descriptivos que es de cuatro). Se hace necesario, por tanto, combinar su aplicación con otros posibles criterios que colaboren en la toma de la decisión final.

El algoritmo de W_m necesita un tiempo de computación bastante grande (en torno a 12h, para las matrices aquí manejadas) por lo que su uso se restringe a fines confirmatorios.

A.3.1.2.- Razón de los eigenvalores

Se ha encontrado que este sencillo y rápido test (ec.1) proporciona resultados francamente interesantes y concordantes con los que se encuentren aplicando el criterio de W_m o el que se presenta en el siguiente epígrafe.

Para datos con las características de los aquí empleados, se suele obtener un primer mínimo (el correspondiente al número de componentes principales con fines descriptivos) y un segundo mínimo (a veces, el mínimo absoluto), que es el que interesa a los propósitos de calidad; donde λ es el eigenvalue.

$$[ec.1] \quad R_m = \lambda_m / \lambda_{m+1}$$

La Figura 2 recoge las gráficas correspondientes al conjunto de datos históricos.

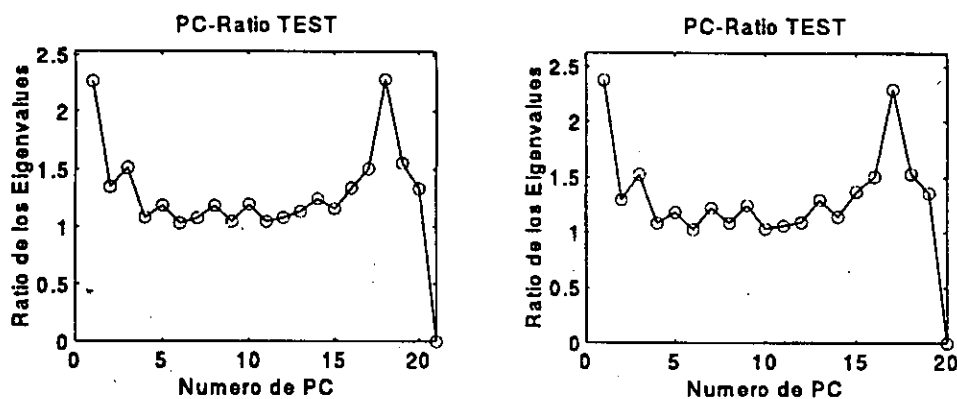


Figura 2: Razón de los eigenvalores considerando (derecha) o no (izquierda) Gomas. El número de componentes principales sugerido es 9.

A.3.1.3.- Cross-validación de variables

A pesar de que la denominación no sea muy correcta desde el punto de vista matemático, sí resulta muy intuitivo a nivel operativo.

Se ha visto que el criterio de la cross-validación de muestras (criterio de W_m) no es satisfactorio. Especialmente debido a que las variables que se están considerando son muy independientes unas de otras. Por este motivo, cuando la dimensionalidad sistemática es próxima a la dimensionalidad de la matriz de datos originales, ocurren interferencias en el proceso de cross-validación y se da importancia a variables que no la tienen (esto guarda relación con los valores sandwich antes analizados). De esta forma, el PRESS obtenido por cross-validación llega a un mínimo y luego aumenta de nuevo al modelizar información no sistemática.

Una solución interesante es extender la idea de cross-validación no sólo a todo número posible de componentes principales sino también a todas las variables. Así podrá verse gráficamente qué dimensiones son importantes (aquellas para las cuales la pérdida de información -PRESS- sea grande) y cuáles no.

La programación de este criterio es relativamente sencilla y conduce a resultados bastante rápidos empleando la técnica de Rotaciones Procusteanas ya que se trata de comparar dos subespacios dimensionales de los mismos objetos y el mismo número de variables latentes (si bien a uno de ellos se le ha eliminado la variable j antes de calcularlo). Además de identificar la dimensionalidad adecuada, este criterio ya aporta una idea de la importancia (medida como información perdida) de cada variable para cada dimensión (que, en esencia, es el objetivo que se persigue).

La Figura 3 presenta las gráficas obtenidas al aplicar esta metodología a los datos (con / sin Gomas).

Cuando se considera la variables Gomas, el primer mínimo importante (nivel descriptivo) se obtiene para cuatro componentes principales y el segundo para seis o siete. Sin embargo, el objetivo es identificar qué dimensiones tienen información importante. Claramente se aprecia que los componentes principales 7 y 8 están directamente asociados a variables (viscosidad y conductividad) por lo que no parece muy sensato descartarlos. Lo mismo cabe decir para el componente 9, fuertemente asociado a la variable gomas. A partir de ahí, se aprecia como cualquier pérdida de información es menor al 8% y, lo que es más interesante, el PRESS disminuye muy homogéneamente.

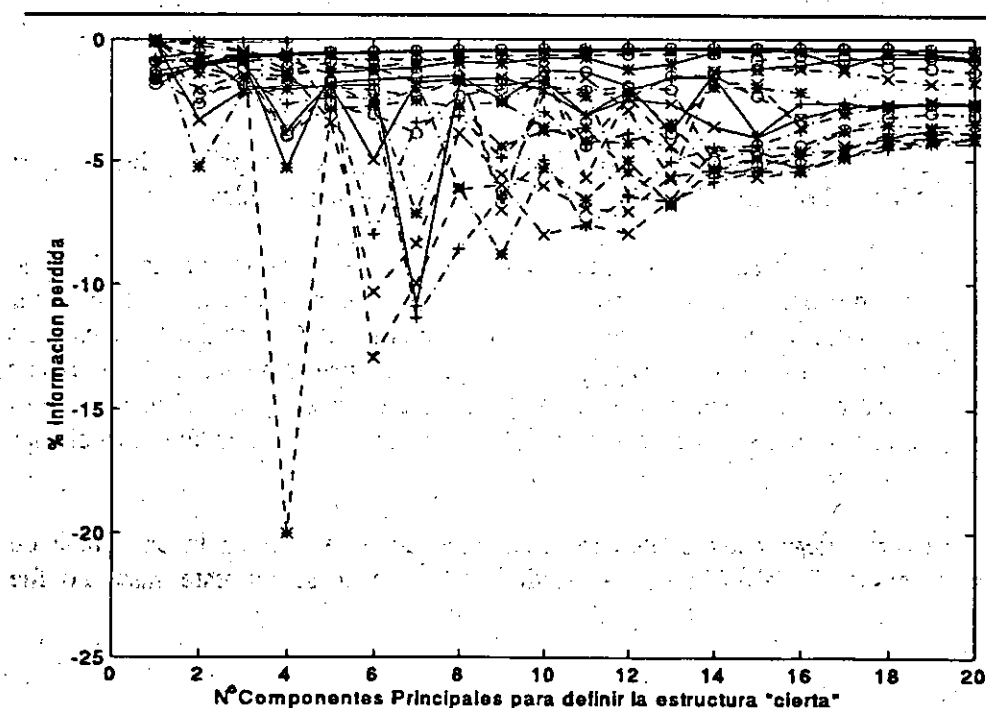


Figura 3: (a) Información perdida al eliminar cada variable en cada espacio. Considerando gomas, se sugieren 9 componentes

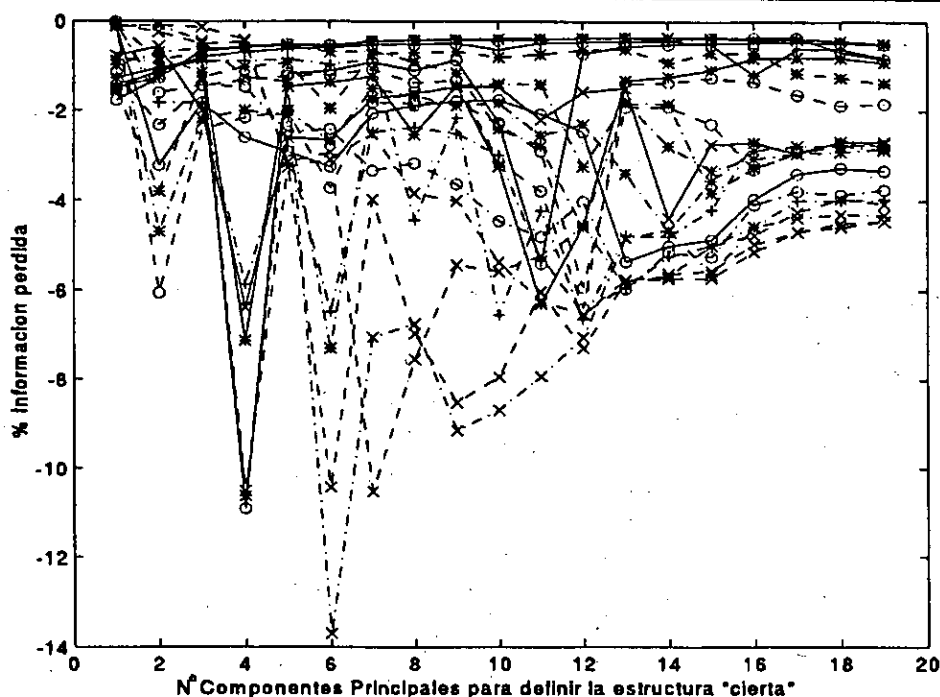


Figura 3: (b) Información perdida al eliminar cada variable en cada espacio. Sin considerar gomas, se sugieren 9 componentes

Consecuentemente, el número adecuado de componentes principales para el conjunto histórico (1985-1990) parece ser 9 (si bien 10, presenta dudas).

En los cálculos realizados sin considerar la variable Gomas, la muestra #28 hubo de ser corregida por presentar un comportamiento extraño (por lo que, antes de ejecutar la gráfica presentada, se repitió todo el estudio de anómalos antes discutido). En caso de no considerar este parámetro, el comportamiento es algo más complicado y no puede descartarse el valor de 10 componentes como posible. De todas formas, el uso conjunto de los tres criterios sugiere que es 9 y no 10 el número de componentes principales adecuado.

Una vez determinado el número de componentes, se revisa la existencia de posibles anómalos. Caso positivo, los estudios deben repetirse (en este caso, no fue necesario).

A.3.2.- ESTUDIO DE LAS VARIABLES

En esta parte del trabajo se dispone ya de una cierta información acerca de las variables y los componentes principales más importantes del sistema estudiado.

Por tanto, resulta conveniente alcanzar un mayor conocimiento del comportamiento de las variables antes de pasar a seleccionar aquellas que son más relevantes. Para ello se estudia la matriz de correlaciones y se observa algo que se había apuntado en los párrafos anteriores: la baja correlación existente entre las variables físico-químicas del queroseno.

La Figura 4 resume gráficamente esta afirmación. La representación simétrica en tres dimensiones evidencia la casi inexistencia de mesetas en torno al índice de correlación unidad, como sería de esperar cuando la correlación fuese alta. La parte derecha de la figura permite intuir rápidamente los valores numéricos más frecuentes.

Las correlaciones más altas que se han encontrado con carácter general son:

Densidad - AGP = -0.8608	Densidad - Aromáticos = 0.7358
AGP - Aromáticos = 0.7358	IBP - 10% = 0.6024
10% - 50% = 0.9155	10% - 90% = 0.6856
50% - 90% = 0.8384	50% - FBP = 0.7075
90% - FBP = 0.9288	

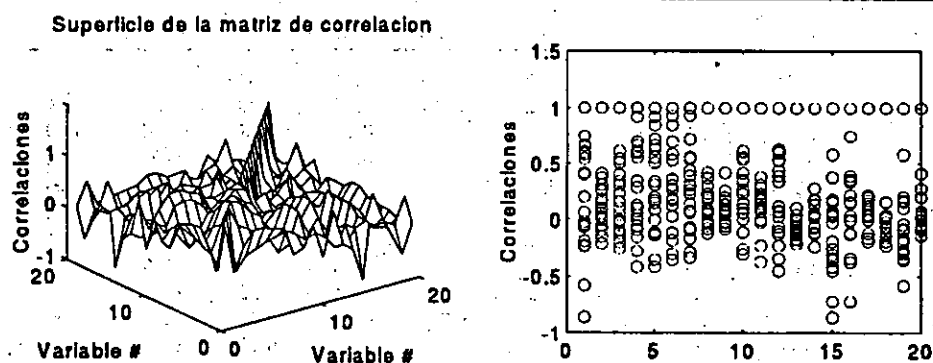


Figura 4: Estudio de la matriz de correlación (datos históricos)

Esta situación se repite a lo largo de los diferentes estudios abordados. El efecto negativo es que hay muchos componentes definidos principalmente por una sola variable original, lo cual hará que algunos de ellos capturen información única que no será fácil de recoger por los otros.

En los casos en los que las variables presentan mayores correlaciones, es fácil obtener muy pocos componentes importantes y, en definitiva, pocas variables a retener como esenciales (ver p.e., CARLOSENA et al, 1995). Desafortunadamente, en las circunstancias del presente trabajo la situación es más complicada.

Las Tablas VI y VII, recopilan los loading asociados a los dos estudios del conjunto de datos de 1985-1990. Se puede comprobar lo indicado y lo complicado de hacer una interpretación química general. De todas formas, ésta es más asequible si se consideran las representaciones de los loadings en los subespacios PC1-PC2, PC1-PC3 y PC1-PC4 (ver Figuras 5 y 6).

En ambas situaciones se obtienen pautas de distribución totalmente análogas y que representan con bastante fidelidad en los diversos subespacios la significación general de los ensayos realizados sobre el queroseno (ver Tabla III).

Se observan tres grandes grupos de variables (recuérdese que las variables se reenumeran tras eliminar gomas, así p.e., la variable 5 pasa a ser la 4 tras eliminar gomas).

- **Grupo A:** formado por punto de humo y AGP. Se definen así las características de combustión del queroseno (calidad de quemado)

Tabla VI: Loadings para los datos históricos (1985-1990), considerando Gomas

Variable	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8	PC9	PC10
Densidad	0.36	-0.23	0.07	-0.06	-0.02	-0.04	0.02	0.04	0.05	-0.01
Gomas	-0.01	0.28	-0.11	-0.25	0.08	0.05	-0.29	0.69	0.31	0.09
%S	0.07	0.35	0.34	-0.02	0.19	-0.19	-0.07	0.04	0.00	0.34
IBP	0.21	-0.01	-0.38	-0.26	0.00	-0.05	0.34	-0.03	-0.08	-0.16
10%	0.35	0.10	-0.24	-0.05	-0.01	0.02	-0.00	-0.11	-0.00	0.05
50%	0.36	0.15	-0.16	0.10	0.04	0.05	-0.01	-0.09	-0.02	0.07
90%	0.34	0.17	0.02	0.28	0.16	0.05	-0.03	-0.14	0.11	-0.04
FBP	0.31	0.14	0.09	0.27	0.24	-0.02	-0.05	-0.19	0.19	-0.04
Residuo	0.07	0.32	0.27	0.27	-0.25	-0.12	0.23	0.26	0.07	-0.04
Pérdidas	0.05	0.25	0.31	0.09	-0.31	0.11	0.39	0.12	-0.05	-0.44
Flash	0.24	0.13	-0.24	-0.29	-0.21	-0.07	0.17	0.21	-0.06	0.18
Cristal	0.02	0.42	-0.31	0.08	-0.11	0.14	-0.12	-0.15	-0.19	0.18
Viscosidad	0.29	-0.01	-0.10	0.05	-0.04	-0.07	-0.23	0.09	-0.05	-0.31
Conduc.	-0.06	-0.11	-0.18	0.21	-0.48	-0.46	0.16	-0.12	0.40	0.36
Acidez	-0.06	0.24	0.04	-0.53	-0.02	-0.11	0.05	-0.31	0.36	-0.36
AGP	-0.28	0.32	-0.17	0.16	0.05	0.09	-0.04	-0.10	-0.06	-0.02
Aromáticos	0.25	-0.24	0.27	-0.11	0.12	-0.04	-0.06	0.01	0.35	0.06
Olefinas	0.09	-0.02	0.19	-0.17	-0.29	0.75	0.08	-0.16	0.17	0.35
WSIM	-0.09	0.02	-0.07	-0.01	0.55	0.03	0.66	0.10	0.05	0.21
Humo	-0.23	0.16	-0.19	0.09	0.11	0.09	-0.05	-0.20	0.52	-0.13
Cu	0.01	0.23	0.30	-0.37	0.00	-0.31	-0.08	-0.32	-0.28	0.20
Sum.Var.	28.5	41.1	50.4	56.6	62.3	67.1	71.8	76.1	79.8	83.3

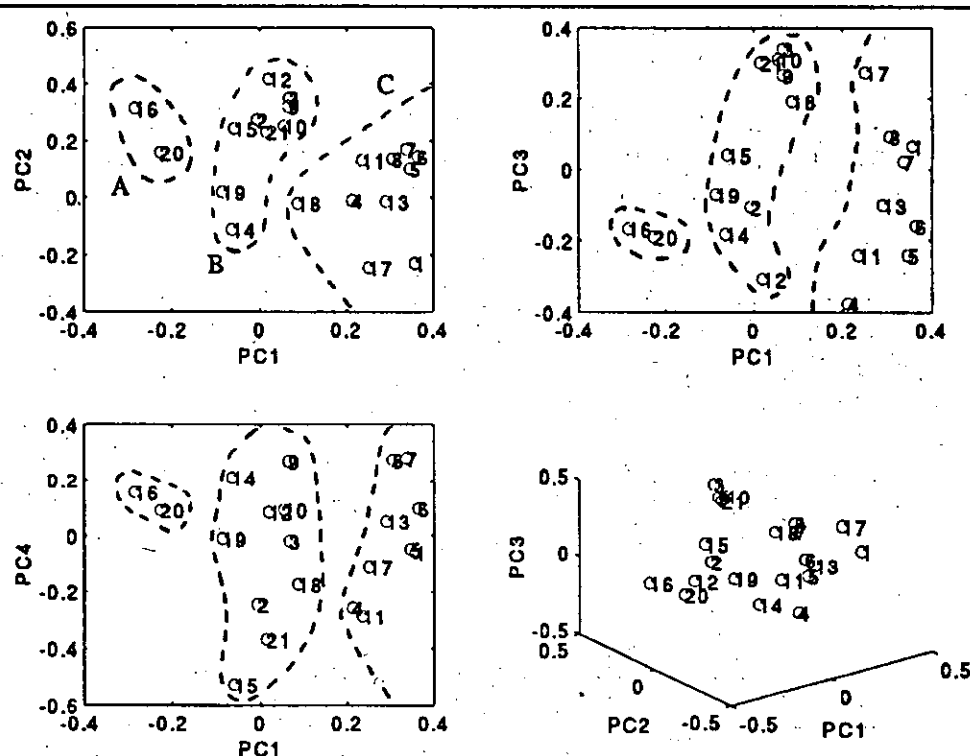


Figura 5: Loadings en diversos subespacios dimensionales (considerando gomas)

- ▶ **Grupo B:** constituido por variables que describen las "impurezas" (componentes minoritarios) que pueden estar presentes en el queroseno. Se incluyen otras variables con alto grado de independencia. En este grupo también están las Gomas (en su caso), Residuo, Pérdidas, %S, Acidez y Cristalización. Todas estas variables suelen agruparse bajo el término *"compatibilidad con elastómeros e impurezas"* (ASTM D 1655, 1995) el cual, esencialmente, mide hasta qué punto el producto puede llegar a atacar los recipientes en los que se encuentra (conducciones, etc.) o si puede dejar depósitos.
- En este grupo se observa una leve diferenciación entre las variables típicas relacionadas con la compatibilidad con elastómeros (%S, Olefinas y Acidez) del resto, lo cual tiene sentido por lo que se acaba de ver.
- ▶ **Grupo C:** definido por la Destilación, Densidad, Olefinas (ocasionalmente) y Flash, lo cual constituye una clara asociación a las variables que definen las características de volatilidad del producto. En especial, véase el buen ordenamiento en los subespacios PC1-PC3 y PC1-PC4 (datos sin gomas) desde

el punto de inicial (IBP, #3) hasta el final (FBP, #7) y Aromáticos (#16) (fracción pesada del producto).

Pero es más, las variables Cristalización (#11) y Flash (#10) están muy ligadas a las fracciones ligeras del queroseno, que es justo lo que cabía esperar en virtud del significado de ambas pruebas.

Cuando se contemplan las Gomas, esto sucede tanto en PC1-PC3 como PC1-PC4. Si no se consideran las Gomas, en el subespacio PC1-PC4 se observa una curiosa diferenciación ya que loadings positivos en PC4, marcan las características asociadas a la fracción ligera del producto y los loading negativos, las ligadas a las fracciones pesadas.

También se observa la buena asociación densidad-Aromáticos, lo cual es lógico puesto que a mayor porcentaje de aromáticos, mayor densidad.

Tabla VII: Loadings para los datos históricos (1985-1990), sin Gomas

Variable	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8	PC9	PC10
Densidad	0.36	-0.23	0.09	0.05	0.02	0.04	0.04	-0.04	0.01	0.10
%S	0.07	0.38	0.31	-0.05	-0.20	0.20	-0.08	0.02	-0.29	0.02
IBP	0.21	-0.04	-0.37	0.31	-0.15	0.06	0.25	0.05	0.11	-0.04
10%	0.35	0.09	-0.25	0.07	-0.03	-0.03	-0.05	-0.04	-0.05	0.13
50%	0.36	0.14	-0.18	-0.09	-0.01	-0.06	-0.03	-0.03	-0.07	-0.02
90%	0.34	0.18	-0.08	-0.31	-0.05	-0.06	-0.03	-0.18	0.05	-0.20
FBP	0.30	0.15	0.07	-0.33	-0.13	0.01	-0.06	-0.28	0.06	-0.30
Residuo	0.07	0.36	0.23	-0.19	0.30	0.11	0.28	0.07	0.06	-0.05
Pérdidas	0.06	0.27	0.26	0.10	0.34	-0.07	0.46	0.06	0.41	0.24
Flash	0.24	0.10	-0.24	0.37	0.07	0.11	0.17	0.15	-0.20	-0.03
Cristal	0.02	0.41	-0.35	-0.01	0.12	-0.15	-0.16	0.10	-0.20	0.18
Viscosidad	0.29	-0.03	-0.09	-0.07	0.08	0.06	-0.18	0.17	0.32	0.34
Conduc.	-0.07	-0.11	-0.18	0.00	0.51	0.46	0.16	-0.53	-0.31	-0.05
Acidez	-0.06	0.25	0.04	0.52	-0.21	0.06	-0.08	-0.37	0.42	-0.37
AGP	-0.28	0.32	-0.21	-0.13	-0.00	-0.10	-0.07	0.02	0.01	-0.08
Aromáticos	0.25	-0.24	0.30	0.03	-0.15	0.05	-0.06	-0.28	0.00	0.31
Olefinas	0.09	-0.01	0.19	0.25	0.21	-0.76	0.05	-0.25	-0.33	-0.03
WSIM	-0.09	0.02	-0.08	-0.14	-0.54	-0.03	0.67	-0.08	-0.21	0.13
Humo	-0.23	0.15	-0.21	-0.09	-0.10	-0.09	-0.10	-0.50	0.20	0.55
Cu	0.01	0.28	0.30	0.35	-0.14	0.27	-0.21	0.05	-0.29	0.27
Sum. Var.	30.0	42.7	52.5	58.9	64.8	69.8	74.7	78.8	82.5	85.4

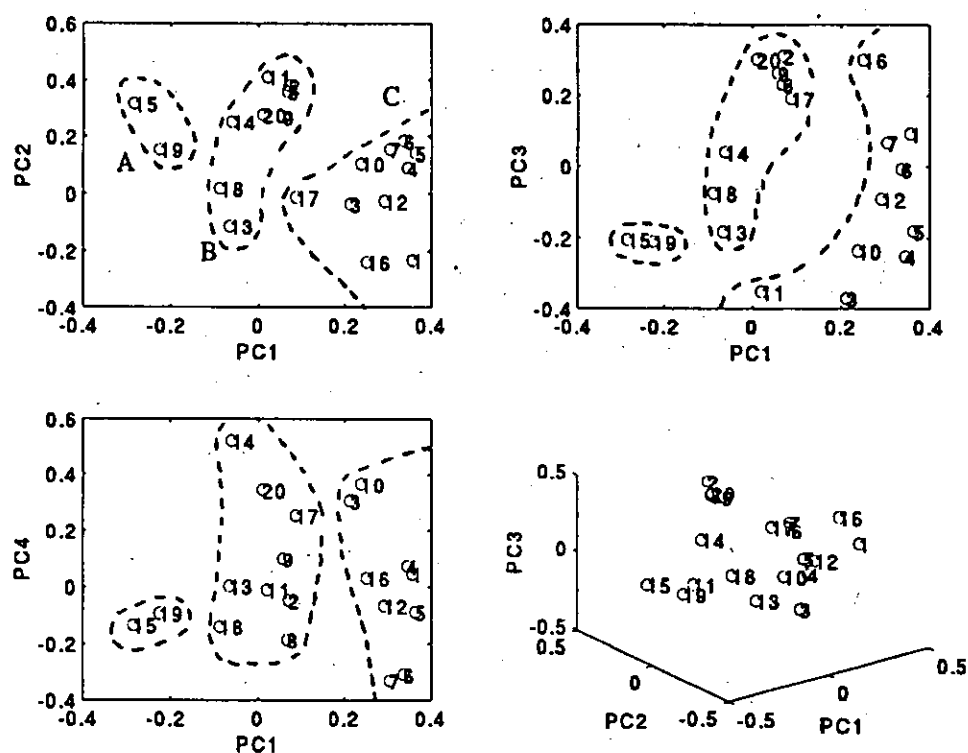


Figura 6: Loadings en diversos subespacios dimensionales (sin gomas)

A.3.3.- SELECCION DEL MINIMO SUBCONJUNTO DE VARIABLES

Si bien es cierto que se pueden encontrar otros subconjuntos de variables que puedan retener la información del sistema, el método de las Rotaciones de Procrustes conduce al mínimo número de variables (definido por el número óptimo de componentes) que son adecuadas para definir el sistema.

La clave esencial en esta etapa es la elección del número de componentes principales en base al cual realizar las comparaciones de Procrustes. De hecho, este ha sido el punto donde se ha invertido más tiempo y ya se discutió antes con un cierto detalle.

La Tabla VIII muestra las variables seleccionadas en función del número de componentes principales. La selección se ha hecho tanto considerando como eliminando las Gomas para estudiar hasta qué punto cambia la selección.

Tabla VIII: Variables seleccionadas considerando o no gomas (datos históricos, 1985-1990)

Variables	N° Componentes (con gomas)		N° Componentes (sin gomas)		
	9	Selección final (+)	9	10	Selección final (+)
Densidad (Gomas)	X		—	—	—
%S					
IBP	X	X	X	X	X
10%					
50%					
90%			X	X	
FBP	X	X			X
Residuo					
Pérdidas	X	X	X	X	X
Flash		X			X
Cristal	X	X	X	X	X
Viscosidad					
Conduc.	X	X	X	X	X
Acidez	X			X	
AGP					
Aromáticos			X	X	X
Olefinas	X	X	X	X	X
WSIM	X	X	X	X	X
Humo	X		X	X	
Cu		X	X	X	X

NOTA: (X) significa variable retenida; (+): La "selección final" incluye las consideraciones químicas (ver texto)

Tomando como número óptimo de componentes principales 9, se aprecian diferencias que no suponen conflictos severos. Krzanowski (KRZANOWSKI, 1987b) sugiere la posibilidad de tomar una variables más que el mínimo posible (en número de PC) y aquí ha sido útil. Cuando se hace ésto, la diferencia más significativa entre considerar o no Gomas está en la inclusión o no de la acidez y en la inclusión del Cu.

La columna titulada como "*selección final*" tiene en cuenta no sólo la selección estadística sino también el criterio químico basado en el conocimiento del sistema estudiado (etapa que necesariamente debe ser realizada en cada tipo de estudio). Las consideraciones más sobresalientes son:

- **IBP, FBP:** se incluyen como los puntos más interesantes de la destilación ya que definen el grado de impurezas de ligeros o de fracción pesada que se ha introducido en el corte de la unidad de producción. De hecho, ASTM y la OTAN (ASTM D 1655, 1995; D 2494, 1994) establecen valores límites para este rango. Que estadísticamente se retenga como variable esencial cualquier otro punto de la destilación es trivial dada su correlación y que al obtener la

destilación ya se obtiene la curva de destilación completa.

- ▶ **Flash:** es un ensayo relacionado con la seguridad en el manejo del producto. No obstante, también sirve como un ensayo rápido de planta (laboratorio) que permite determinar si en el corte de la unidad de producción se han introducido fracciones demasiado ligeras (nótese que su relación en las gráficas de loadings con el 10% e IBP era alta, como ahora es evidente). Es un ensayo rápido y exento de problemas operativos por lo que se ha incluido como variable retenida aunque estadísticamente no lo sea.
- ▶ **Conductividad:** aunque no es estrictamente necesaria, se ha incluido. Es un ensayo que define una situación momentánea del producto. Si el tanque se deja reposar, acabará por eliminar la electricidad estática que ha acumulado en los trasiegos (que es, en esencia, lo que se mide).
- ▶ **Acidez y Punto de Humo:** no se consideran variables esenciales ya que no es frecuente que produzcan resultados fuera de especificaciones. El punto de humo está relacionado con el contenido en aromáticos (que sí se retiene). La acidez siempre se encuentra muy por debajo del valor límite permitido.
- ▶ **Cu :** aunque no suele pedirse en algunas especificaciones de contrato, su medida es necesaria para permitir evaluar la situación del catalizador de las unidades de producción. Es un elemento no directante ligado a la composición del queroseno (la correlación más alta con cualquier otro ensayo es 0.4) pero que se realiza por necesidades de producción.
- ▶ **%S :** podría ser una variable a incluir en la selección final ya que no hay otra que mida este parámetro. Su importancia estriba en consideraciones ambientales y de conservación /preservación de unidades, recipientes de almacenaje, etc. La decisión sería de la industria correspondiente.

Es interesante hacer aquí una reflexión con respecto a variables como Gomas, Acidez, y WSIM, que resultan retenidas aunque su variación no es realmente demasiado elevada. La razón se encuentra, de nuevo, en la no existencia de grupos diferenciados de muestras en la producción. No obstante, es obvio que en toda industria, algunas muestras presentan valores extremos en alguna variable o, simplemente dan un valor diferente al habitual (por muchas razones fácilmente imaginables, pero también por el simple azar); es claro, pues, que aquella variable que "diferencie" entre la generalidad de las muestras y "algunas" que son parcialmente diferentes será estadísticamente retenida.

Esta situación se detecta muy fácilmente sin más que examinar los datos de partida y es aquí donde el conocimiento del sistema estudiado juega un papel importante. Por ejemplo, en el caso del test del contenido en gomas, los valores encontrados están muy por debajo de los límites legislados. Se retiene simplemente por el hecho de que

algunas muestras dan valores de 2% frente al 1% más habitual (límite, 7%; datos se redondean a la cifra entera más próxima). De hecho, Dyroff (DYROFF, 1989) plantea su eliminación de las especificaciones.

En consecuencia, la selección final de variables combinando criterios estadísticos y químicos conduce a resultados esencialmente iguales considerando o no la variables gomas.

A.4.- ANALISIS DE LOS DATOS DE VALIDACION (1991-1995)

Un criterio de validación más sencillo que el que se presenta a continuación consistiría en que una vez seleccionadas las variables más importantes, se realiza un análisis de componentes principales y se compara la distribución de scores (formación y situación de grupos de muestras) con las obtenidas considerando todas las variables.

Una vez más, el grupo tan homogéneo que forma la producción impide que la aplicación de esta sencilla prueba conduzca a resultados visibles o aplicables.

Por esta razón, la única forma de validar es aplicar de nuevo la metodología que se ha visto hasta este momento empleando un conjunto de datos diferentes (presumiblemente incorrelados con los anteriores). Es obvio que tal opción es francamente más difícil que la primera ya que la producción industrial es estable pero no como para que en varios años las condiciones, materias primas, especificaciones, etc. no varíen. Por ello, debe considerarse el término validación no como obtención de resultados idénticos sino como "aceptablemente" idénticos.

A.4.1.- DETECCION DE ANOMALOS

Siguiendo los criterios antes expuestos, las muestras #8, 10, 16 y 17 ya se vió que discrepaban del resto en sus valores de gomas por lo que cuando esos valores se obvian, la desviación típica de la variable es cero y debe eliminarse de los estudios (amén de por las razones químicas antes expuestas).

Las muestras #9 y 86 se comportan como anómalos y han de ser excluidas. La muestra #74 presentaba un valor de un 31% (v/v) de aromáticos, lo que a todas luces es imposible que fuese real; lo más probable es que se trate de un traslocamiento de dígitos al teclear los resultados y se trate de 13%, en tal sentido se efectuó la corrección.

Al emplear el criterio del ángulo obtenido por Rotaciones de Procrustes (n°

PC=9) se obtiene la Figura 7, la cual podría hacer creer que aún hay que depurar más. Lo que ha sucedido es que ya se ha llegado a la variabilidad propia de los datos y no debe proseguirse. Al intentar eliminar cualquier muestra de las señaladas en la figura, todos los demás ángulos suben hasta 50° - 60° . La conclusión ha sido no depurar más.

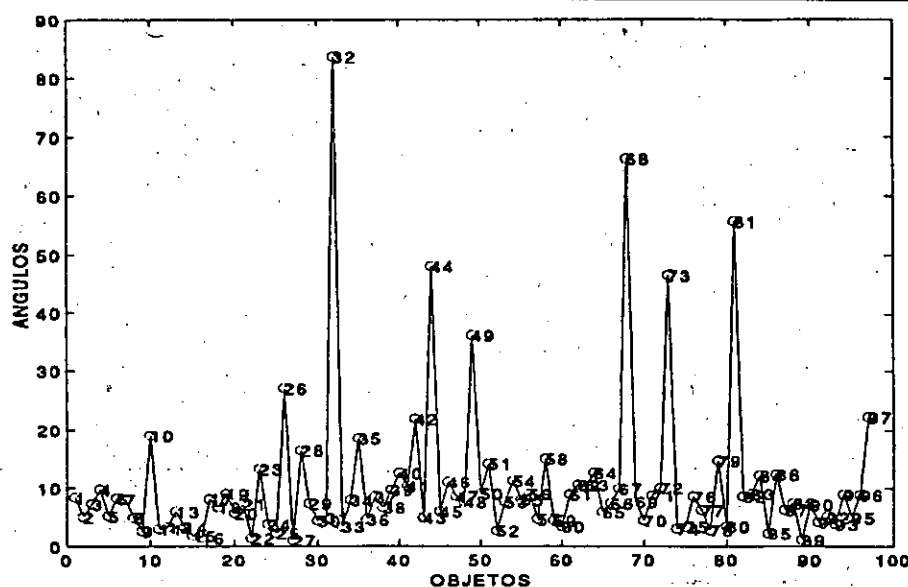


Figura 7: Búsqueda de anómalos mediante Rotaciones de Procrustes (1990-1995)

A.4.2.- SELECCION DEL NUMERO OPTIMO DE COMPONENTES PRINCIPALES

La Tabla IX (criterio de W_m) y las Figuras 8 y 9 (criterio de la razón de los eigenvalues -mínimo parcial a 9- y de cross-validación de variables) sugieren que el número más adecuado es nueve (W_m no define entre 8 ó 9).

A.4.3.- ESTUDIO DE LAS VARIABLES

La matriz de correlación es análoga a la descrita para el conjunto anterior por lo que no se incide más en ello.

La interpretación de los loadings (Tabla X) es también análoga aunque numéricamente existen diferencias particulares. En este sentido, la Figura 10 muestra que la principal diferencia es la separación entre AGP y Punto de humo (en PC1-PC2) si bien

Tabla IX: Ordenación de los eigenvalues para calcular W_m (1991-1995)

orden de λ	W_m	orden de λ	W_m
1	3.08	1	3.08
2	1.26	2	1.26
3	0.30	4	0.64
4	0.34	5	-0.19
5	-0.19	3	-0.14
6	0.08	6	0.23
7	0.32	7	0.32
8	0.48	9	0.42
9	-0.07	8	0.07
10	0.05	10	-0.02
11	-0.05	11	-0.05
12	0.67	12	0.67
13	-0.11	13	-0.11
14	0.27	14	0.27
15	0.36	15	0.36
16	0.04	16	0.04
17	0.31	17	0.31
18	0.04	18	0.04
19	-0.01	19	-0.01

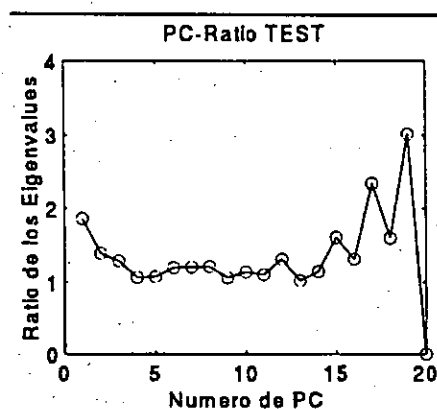


Figura 8: Búsqueda del número de componentes (1991-1995)

la razón no está clara.

De nuevo, se aprecia un grupo a la derecha (llamado C) que combina todas las muestras que definen la volatilidad: Destilación, Densidad y Aromáticos, así como Flash y Cristalización.

La zona central (grupo B) vuelve a estar definido esencialmente por las variables ligadas a la "compatibilidad con elastómeros" e impurezas del producto. Características que se diferencian bien en el subespacio PC1-PC3. Se aprecia un grupo (C) asociado a la compatibilidad con elastómeros [%S (#2), Residuo (#8), Acidez (#14)] y otro (D), relacionado con impurezas [Cu (#29), WSIM (#18), Conductividad (#13)] y calidad de quemado [AGP (#15), Humo (#19)].

En este conjunto de datos la gradación IBP (#3) -- FBP (#7) de la destilación ya se observa en el subespacio PC1-PC2.

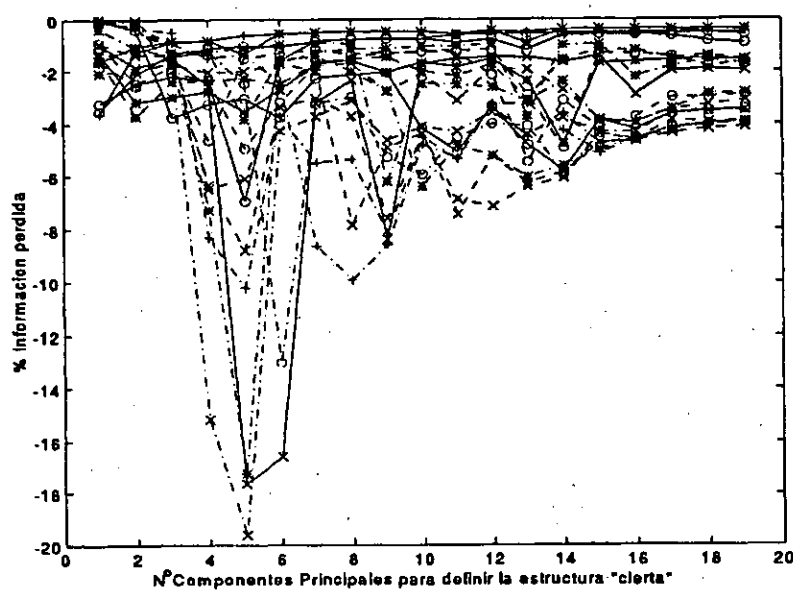


Figura 9: Información perdida al eliminar cada variable en cada espacio
(datos 1991-1995)

Tabla X: Loadings para los datos de validación (1985-1990)

Variable	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8	PC9	PC10
Densidad	0.34	-0.29	0.11	0.06	-0.02	0.13	-0.19	-0.05	0.04	-0.10
%S	0.13	0.22	0.23	-0.01	0.28	-0.20	0.04	0.34	0.34	-0.59
IBP	0.19	0.28	-0.02	0.20	-0.53	0.11	0.02	0.07	0.17	0.00
10%	0.40	0.19	0.07	0.08	-0.05	0.00	-0.03	0.00	0.05	0.07
50%	0.42	0.02	-0.01	-0.04	0.14	-0.08	-0.01	-0.02	0.03	0.10
90%	0.35	-0.22	-0.20	-0.08	0.24	-0.15	0.08	-0.04	0.03	0.10
FBP	0.21	-0.31	-0.30	0.07	0.16	-0.21	0.21	0.05	0.17	0.12
Residuo	0.03	0.13	-0.47	-0.04	0.07	0.35	-0.15	0.07	0.06	-0.49
Pérdidas	-0.04	0.07	-0.30	0.04	0.26	0.56	-0.06	-0.07	0.41	0.30
Flash	0.28	0.26	0.07	0.32	-0.29	0.07	0.03	-0.06	0.07	0.07
Cristal	0.22	0.37	0.03	-0.11	0.24	-0.25	0.13	-0.14	-0.04	0.13
Viscosidad	0.25	0.16	-0.29	-0.04	-0.09	0.04	-0.07	-0.11	-0.51	-0.13
Conduc.	-0.07	0.10	0.34	-0.15	0.14	0.21	0.24	-0.64	-0.02	-0.22
Acidez	0.00	-0.04	0.27	0.37	0.31	0.18	-0.25	0.38	-0.42	0.12
AGP	-0.22	0.37	-0.19	0.10	0.08	-0.24	0.23	0.04	0.00	0.25
Aromáticos	0.17	-0.37	0.11	0.22	-0.13	0.02	0.02	-0.27	-0.01	-0.10
Olefinas	0.07	-0.03	0.30	-0.50	-0.19	0.03	-0.29	0.18	0.30	0.26
WSIM	-0.19	-0.23	-0.13	0.34	-0.21	-0.29	0.04	-0.04	0.25	-0.16
Humo	-0.08	0.09	-0.23	-0.20	-0.07	-0.35	-0.64	-0.24	-0.05	-0.05
Cu	-0.06	0.12	0.12	0.45	0.29	-0.12	-0.43	-0.32	0.24	0.07
Sum. Var.	24.76	38.05	47.6	54.9	61.9	68.3	73.8	78.2	81.9	85.4

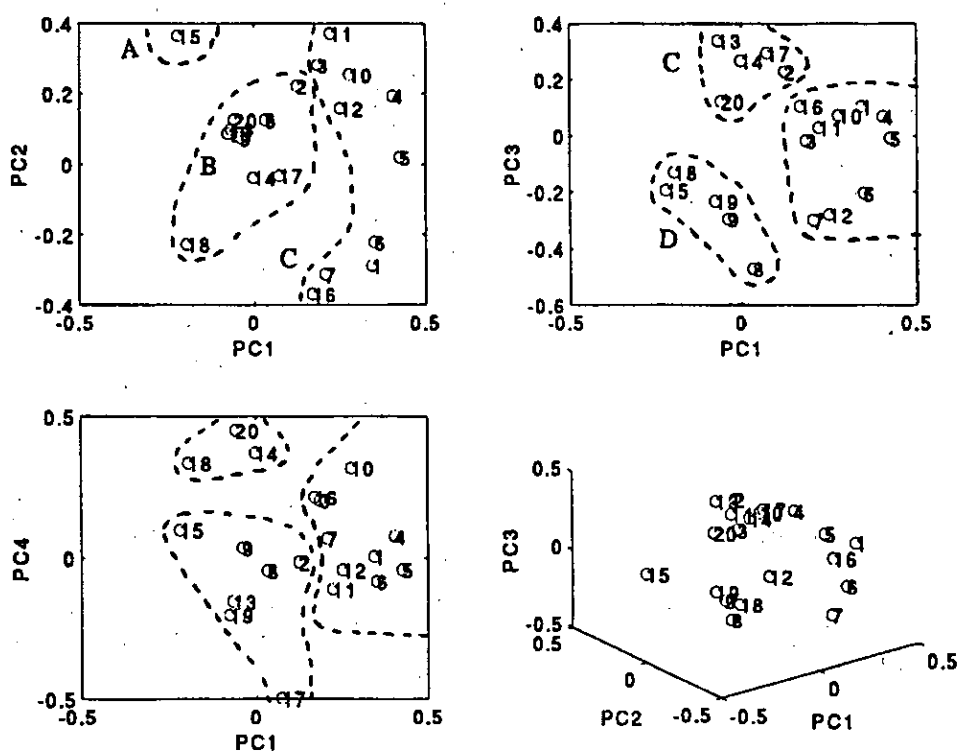


Figura 10: Loadings en diversos subespacios dimensionales (datos 1991-1995)

A.4.4.- SELECCION DEL SUBCONJUNTO OPTIMO DE VARIABLES

Se ha seleccionado el subconjunto adecuado de variables tomando como número adecuado nueve componentes. Con fines confirmatorios, también se han empleado 10 y 11 componentes.

La Tabla XI recoge los subconjuntos de variables originales seleccionados. Comparando con los datos históricos (Tabla 8) es bastante claro que la comparación entre ambos espacios dimensionales debe hacerse tomando como base un número de componentes de nueve (lo cual se esperaba, a raíz de los resultados presentados) ya que, de otra forma, las diferencias son grandes.

Tan sólo reseñar que para este conjunto de datos se retendría también como esencial la variable 10% (destilación, trivial) y AGP. Deja de seleccionarse el WSIM.

Tabla XI Variables seleccionadas considerando o no gomas (datos históricos, 1985-1990)

Variables	N° Componentes			Selección final (+)
	9	10	11	
Densidad				
%S		X	X	
IBP	X	X	X	X
10%	X		X	
50%		X		
90%	X		X	
FBP		X		X
Residuo			X	
Pérdidas	X	X		X
Flash				X
Cristal	X			X
Viscosidad		X		
Conduc.	X	X	X	X
Acidez		X	X	
AGP	X	X	X	
Aromáticos				X
Olefinas	X	X	X	X
WSIM			X	
Humo	X		X	
Cu	X	X	X	X

NOTA: (X) significa variable retenida; (+): La "selección final" incluye las consideraciones químicas (ver texto)

Que el WSIM no se seleccione en este nuevo conjunto de datos resulta lógico puesto que se ha alcanzado una gran estabilidad en sus valores, lo que no había sucedido tan claramente en el anterior período histórico. La Figura 11 recoge en forma de carta de control todos los querosenos estudiados, se observa el cambio de pauta de distribución en torno a la muestra #190 (2° grupo, 1991-1995).

En el caso de la AGP, no se ha encontrado razón evidente. No obstante, la determinación del producto anilina-densidad implica la realización de un ensayo empleando anilina. Debido tanto a su alta higroscopicidad (lo que produce serios problemas de precisión) como a su alto poder cancerígeno (control de calidad del medioambiente laboral), ASTM (ASTM D1655, 1995) recomienda su sustitución por un método empírico basado en el conocimiento del contenido en aromáticos, densidad, destilación y %S. Este es el motivo de que aquí se haya decidido su no inclusión en el conjunto final de variables seleccionadas.

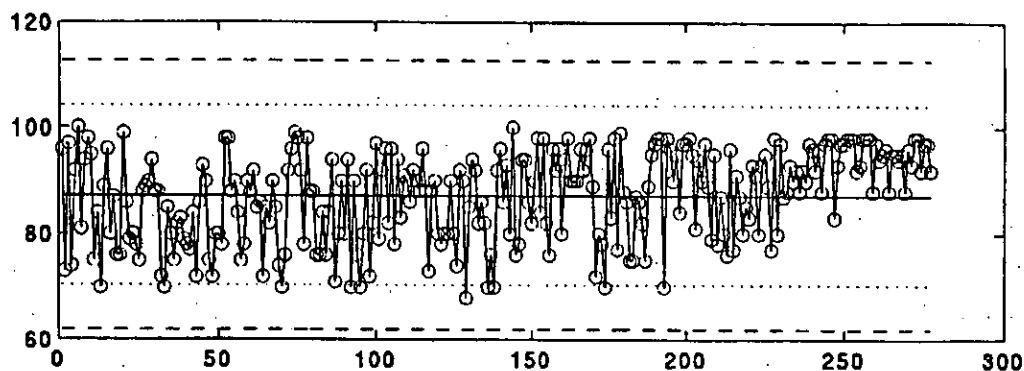


Figura 11: Carta de control para el WSIM (1985-1995). En las últimas épocas los valores se han aquilatado

A pesar de estos pequeños cambios, es claro que debe aceptarse un acuerdo ciertamente bueno en las conclusiones alcanzadas ya que el hecho de retener o no Aromáticos es trivial desde el punto de vista práctico ya que deberá realizarse la medida para las olefinas y en el mismo procedimiento de ensayo se obtienen ambos valores.

La conclusión de la validación es, por tanto, que el subconjunto de variables originales seleccionadas estadísticamente (Destilación, Punto de Cristalización, Conductividad, % Aromáticos, % Olefinas, Punto de humo y contenido en Cu) son adecuadas para analizar la calidad del queroseno. A ellas, por diversas razones, debe añadirse el Flash Point y, eventualmente, %S y WSIM.

Por último, añadir que los resultados aquí presentados coinciden bastante bien con los aportados por Deane y MacFie (DEANE y MACFIE, 1989), lo que permite confiar en su bondad (lo que podría considerarse otro modo de validación).

B.- PREDICCIÓN DE PROPIEDADES DEL QUEROSENO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL Y CALIBRACIÓN MULTIVARIANTE

Tras los estudios multivariantes realizados en los apartados anteriores encaminados a determinar las variables significativas para controlar (vigilar) la calidad de los combustibles de aviación a reacción (querosenos), el siguiente paso lógico es tratar de establecer sistemáticas de análisis más rápidas que los métodos de ASTM, especialmente pensando en la posibilidad de aplicar las ideas de la Química Analítica de Procesos.

Al igual que para RON y MON (Capítulo X), estas sistemáticas serán aplicables al control rutinario aunque no para certificar la expedición del producto (certificado o análisis finales), excepto acuerdo contractual. De todas formas, el interés en el control de calidad rutinario más sencillo y rápido justifica por sí mismo los esfuerzos en este tema.

Los puntos de partida son esencialmente similares a los planteados en el Capítulo X en cuanto a bibliografía existente, procedimientos alternativos, etc. La mayor diferencia es que se han encontrado muy pocos trabajos que consideren el combustible de aviación.

En esta parte del Capítulo, se aborda la predicción mediante espectroscopía vibracional IR-media combinada con métodos de calibración multivariante de siete variables físico-químicas que en los epígrafes anteriores se revelaron como fundamentales para describir / controlar la calidad del queroseno (o que se han considerado de interés), a saber:

- ▶ Densidad
- ▶ Punto de Cristalización
- ▶ Punto de Deflagración (Flash Point)
- ▶ Contenido en aromáticos
- ▶ Punto Inicial de Ebullición (IBP)
- ▶ Punto Final de Ebullición (FBP)
- ▶ Viscosidad

El contenido en cobre del queroseno no se ha intentado determinar por este tipo de procedimientos dada su baja o nula relación intrínseca con la composición química ya que es un parámetro que depende del proceso de refinado en las unidades productivas (situación de los catalizadores). Consecuentemente, deberá mantenerse el método IP de medida (IP225, 1995) a pesar de ser bastante tedioso.

Para cada propiedad a determinar se buscarán los mejores modelos predictivos aplicando las técnicas de MLR, PCR y PLS siguiendo las sistemáticas y objetivos descritos en el Capítulo IX.

B.1.- SISTEMATICA EXPERIMENTAL EMPLEADA

La Tabla XII presenta los métodos ASTM e IP empleados para medir las siete variables de interés en esta parte del Capítulo. También se presentan las unidades de medida y los valores de repetibilidad (r) y reproducibilidad (R). Para estas metodologías, los ensayos fueron realizados en las condiciones habituales de trabajo.

Tabla XII: Detalle de las variables de interés

Parámetro	Método	Unidad	Repetibilidad	Reproducibilidad
Densidad	ASTM D1298	g cm ⁻³	0.0005	0.0012
Punto Cristalización	ASTM D2386	°C	1	2.5
Flash Point (Abel)	IP 170	°C	1	1.5
Aromáticos	ASTM D1319	% v/v	1.3	2.7
Punto Inicial Ebullición (IBP)	ASTM D86	°C	3.9	7.2
Punto Final Ebullición (FBP)	ASTM D86	°C	4.4	8.9
Viscosidad	ASTM D445	cSt	0.02	0.04

El equipo instrumental empleado en la espectroscopía infrarroja coincide con el descrito en el Capítulo X (epígrafe 2) por lo que los parámetros de control son aplicables también a este trabajo. No obstante, para mejorar el proceso de medida e incrementar la rapidez del trabajo en espectroscopía se modificó sustancialmente el sistema de introducción de las muestras.

Se empleó un sistema de flujo parado (stopped flow) consistente en una bomba peristáltica GILSON Minipuls P-3 y una micro celda de flujo GRASEBY-SPECAC equipada con ventanas de KBr y un volumen interno de 27 µL, espesor nominal de 0.1 mm. Todos los tubos de conexión fueron de PTFE, diámetro interno 0.8 mm. Para la bomba peristáltica se emplearon tubos de Vitón (ISO-VERSINIC), de 3 mm de diámetro externo y 1 mm de diámetro interno. Se pueden encontrar más detalles de este tipo de montajes en diversos trabajos (p.e., BALLESTEROS et al, 1992; GALLIGNANI et al, 1993; DE LA GUARDIA et al, 1993; GALLIGNANI et al, 1994; ZHENG-LIANG et al, 1994). Tras permitir el flujo de la muestra durante unos 20-25 segundos, se paraba el flujo y se hacían los espectros.

Esta operativa presenta las ventajas de requerir muy bajo volumen de muestra (10 mL son suficientes), rapidez en la introducción de muestras, no manipulación de la celda de medida, minimización de pérdidas por volatilidad y fácil recogida de los residuos (cuyo volumen también disminuye). Es importante destacar que de esta forma no se necesita líquido de limpieza entre las muestras.

El espectro de fondo (background) se obtuvo midiendo la celda llena de aire

atmosférico. El control de las características operativas del equipo FT-IR 1600 de PERKIN ELMER, se estableció igual que en la Tabla III del Capítulo X y no se reitera aquí.

B.2.- TOMA DE MUESTRA

El Capítulo X, epígrafe 2.2. muestra las directrices seguidas para la toma de muestra. En esta parte del trabajo, no obstante, se logró disponer de recipientes metálicos de aluminio con cierres de teflón que evitan todo posible problema con los septum de los viales cromatográficos así como la facilidad de ruptura del vidrio de los viales.

En total, se dispuso de 29 muestras diferentes de querosenos finales que fueron distribuidos en dos conjuntos. Uno, de diecisiete muestras, para construir el modelo de regresión y otro, de doce, para construir el conjunto de prueba (validación).

Puede argumentarse que el número de muestras es bajo, pero debe tenerse en cuenta que el ritmo de producción de querosenos para aviación es de un lote cada 10/15 días (por cuestión de mercado). Ello hace que las 29 muestras abarquen casi un año de producción, lo cual se considera bastante representativo del producto habitual. Este trabajo se realizó tras unos estudios previos (sin valor estadístico decisivo) que habían conducido a resultados similares (con otras muestras), lo que permite tener confianza en los resultados presentados.

Otro fenómeno favorable a esta confianza es el hecho de que las características espectrales de las diferentes muestras son muy similares (lo que indica gran homogeneidad en la producción).

B.3.- ESPECTROS Y DIGITALIZACION

Cada espectro introducido en los estudios multivariantes es el promedio de 16 barridos con objeto de minimizar el ruido aleatorio. El registro total se hace desde 4000 hasta 600 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} (habiendo restado automáticamente el background).

Ahora bien, en los estudios sólo se considera la zona desde 1400 a 680 cm^{-1} ya que así se evitan las enormes bandas de absorción, sin utilidad práctica, que se producen a 3000 cm^{-1} (tensiones de los enlaces C-H) y 1600 cm^{-1} (bandas de flexión de los enlaces C=C y estructuras aromáticas). La Figura 12 recoge esta información

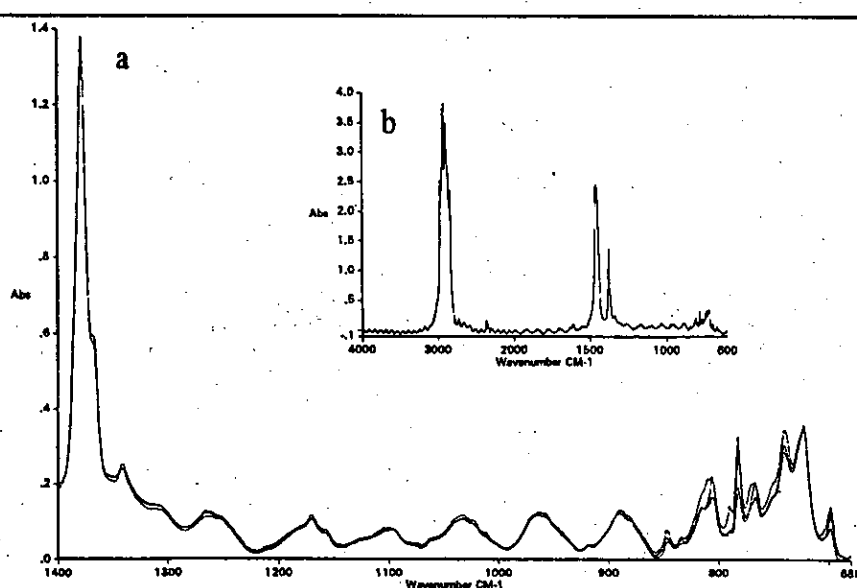


Figura 12: Superposición de varios espectros en la región de trabajo (1400-680 cm^{-1}). El gráfico interior muestra el espectro total.

Todas las muestras de calibración y validación se analizan y emplean por duplicado debido al número relativamente bajo de muestras diferentes de las que se dispone. Empleando los duplicados se imita el efecto de replicar muestras en la regresión univariante tradicional para disminuir los intervalos de confianza asociados a las predicciones (MILLER y MILLER, 1993).

La digitalización del intervalo empleado produce 181 valores de absorbancia por espectro y éstas han sido las variables predictoras usadas en la técnica de PLS. Ahora bien, debido a limitaciones de software y operatividad en el tiempo de cálculo, para realizar los modelos de MLR y PCR se ha preferido restringir la zona de trabajo.

De hecho, se ha seleccionado aquella parte del espectro donde existen más diferencias entre las distintas muestras (supuestamente, más información relevante) y que coincide con la región donde se estudian/afirman las sustituciones de los grupos aromáticos mediante las bandas de absorción de las flexiones C-H fuera del plano del anillo aromático (900-650 cm^{-1}).

En este área se tomaron las absorbancias a diez números de onda: 848, 816, 812, 808, 780, 772, 768, 740, 724 y 700 cm^{-1} por ser los puntos donde se veían las mayores diferencias espectrales. Al no tomar variables consecutivas, se intentaba paliar el efecto de la colinealidad matemática. La Figura 13 muestra el aspecto de esta zona espectral.

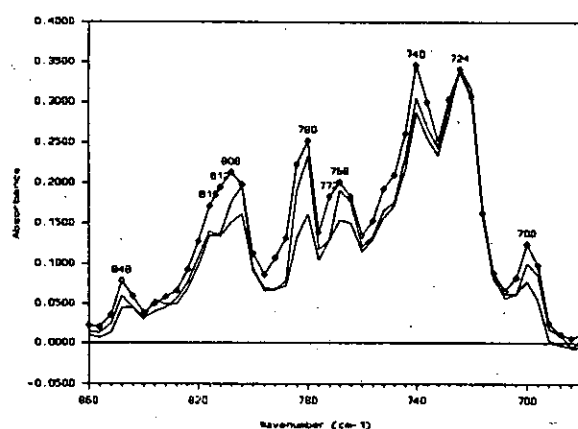


Figura 13: Variables seleccionadas para realizar las regresiones mediante MLR y PCR.

Para evaluar r y R se han tomado veinte valores diferentes predichos para una misma muestra (20 espectros diferentes) dentro de una misma sesión (r) y diez predicciones independientes realizadas en diferentes sesiones (R). Los valores de r y R son, según criterio IUPAC, las desviaciones típicas ó, según ASTM, los rangos máximos de los valores.

B.4.- PREDICCIONES MEDIANTE MLR

Para realizar la regresión multivariante se toma como criterio de entrada/salida para una variable en el modelo la $F_{ab} = 2.18$ ($F_{(95\%, 10, 23)}$).

La Tabla XIII presenta los resultados obtenidos una vez depurados los diferentes modelos de regresión. Como se esperaba, los resultados de predicción (SEP) son ligeramente peores al considerar la opción "todas las variables" frente a cualquiera de las opciones "paso a paso" (stepwise). Además, resulta evidente la mala precisión obtenida cuando se aplica la aproximación "todas las variables" frente a la "paso a paso" (hasta dos veces peores resultados). De esta forma se confirma que por cuestiones de precisión, no resulta aconsejable el uso de MLR incluyendo todas las variables.

Se observa también como la presencia de posibles valores anómalos en las muestras de validación produce serios perjuicios en el SEP (ver, p.e., casos del flash point y FBP).

(los grupos de calibración ya habían sido depurados). Se presentan los valores de SEP y el número de muestras consideradas (n). El criterio de IUPAC es el que se incluye en los cálculos de las desviaciones estándar; el criterio de ASTM se incluye bajo la denominación "Máxima Diferencia" (Máx. Dif.).

Tabla XIII: Resumen de resultados empleando el método MLR y las tres aproximaciones tradicionales

Parámetro (unidad)	STEPWISE										Todas las variables				
	Forward					Backward									
	SEP (n)	r		R		SEP (n)	r		R		SEP (n)	r		R	
		Desv típica	Máx Dif	Desv típica	Máx Dif		Desv típica	Máx Dif	Desv típica	Máx Dif		Desv típica	Máx Dif	Desv típica	Máx Dif
Densidad (g cm ³)	0.0028 (12) 0.0025 (11) 0.0022 (10)	0.0001,	0.0007	0.0009	0.0035	0.0030 (12) 0.0027 (11) 0.0025 (10)	0.0009	0.0027	0.0037	0.0095	0.0048(12) 0.0036 (11) 0.0028 (10)	0.0009	0.0028	0.0040	0.0095
Punto Cristal (°C)	1.7 (12) 1.5 (11) 1.3 (10)	0.6	2.2	2.1	7.9	2.4 (12) 1.9 (11) 1.6 (10)	0.8	2.9	2.6	8.4	2.4 (12) 2.0 (11) 1.5 (10)	0.8	3.0	2.6	8.6
Flash Point (°C)	2.5 (12) 1.7 (11) 1.4 (10)	0.4	1.1	1.7	4.5	1.7 (12) 1.4 (11) 1.2 (10)	0.6	2.2	2.2	6.4	1.9 (12) 1.6 (11) 1.3 (10)	0.6	2.4	2.3	6.6
Aromat (% v/v)	1.8 (12) 1.2 (11) 1.0 (10)	0.1	0.4	1.2	2.6	2.2 (12) 1.5 (11) 1.2 (10)	0.5	1.8	1.6	4.0	2.4 (12) 1.9 (11) 1.5 (10)	0.5	1.9	2.0	5.4
IBP (°C)	3.0 (12) 2.8 (11) 2.5 (10)	0.8	3.0	3.8	13	8.0 (12) 6.1 (11) 5.2 (10)	1.4	6.6	9.0	26.6	8.0 (12) 7.0 (11) 5.8 (10)	1.4	6.6	10.0	27.1
FBP (°C)	5.4 (12) 4.3 (11) 2.7 (10)	0.2	0.8	0.3	0.8	4.8 (12) 3.8 (11) 3.0 (10)	0.9	3.2	3.8	14.1	5.9 (12) 4.7 (11) 3.6 (10)	1.2	4.4	3.9	15.0
Viscos (cSt)	0.2 (12) 0.2 (11) 0.1, (10)	0.04	0.1,	0.03	0.09	0.2 (12) 0.1, (11) 0.1, (10)	0.07	0.3	0.05	0.1,	0.2 (12) 0.1 (11) 0.1 (10)	0.07	0.3	0.07	0.1,

Ha sorprendido un poco que sea la estrategia forward la que ha conducido a mejores resultados ya que la bibliografía quimiométrica suele preferir la opción backward si bien es cierto que siempre se indica que hay que probar ambas.

Una posible explicación sería tener en cuenta que, para los casos aquí estudiados, las aproximaciones backward retienen más variables que las forward (ver, p.e., Tabla XIV) y eso crea una mayor tendencia en los modelos al sobreajuste -overfitting- y mayor "sensibilidad" ante pequeñas variaciones espectrales. Por contra, la estrategia forward detecta rápidamente que alguna de las variables a introducir es redundante (no significativa) y el algoritmo se detiene.

La Tabla 14 recoge la gran diferencia no sólo en cuanto a las variables consideradas en cada estrategia sino también en los coeficientes de regresión e índices de correlación. Se verifica lo apuntado en el Capítulo IX acerca de que el modelo que predice mejor es (o puede ser, en este tipo de modelizaciones) el que peor se ajusta a los datos de calibración. En el ejemplo de la tabla la variable dependiente era el IBP, pero lo mismo sucede con las otras variables.

Tabla XIV: Variabilidad en la selección de las variables mediante las diferentes aproximaciones de MLR

	Modelo de regresión		
	Todas las variables	Forward	Backward
Ord. Origen	207.2	149.6	284.6
A(848)	1216.5	1582.9	1509.2
A(816)	405.3	*	*
A(812)	-1155.0	-1373.8	-969.1
A(808)	-688.8	*	-810.0
A(780)	70.4	*	*
A(772)	718.2	890.0	1054.2
A(768)	1121.6	*	1182.3
A(740)	616.6	*	*
A(724)	-769.6	*	-604.3
A(700)	-1277.9	*	-782.7
r^2	0.7694	0.6292	0.7766

La Figura 14 presenta dos ejemplos de gráficas del tipo valor predicho vs. valor real que permiten evaluar la bondad del ajuste (aunque no definitivamente la capacidad predictiva).

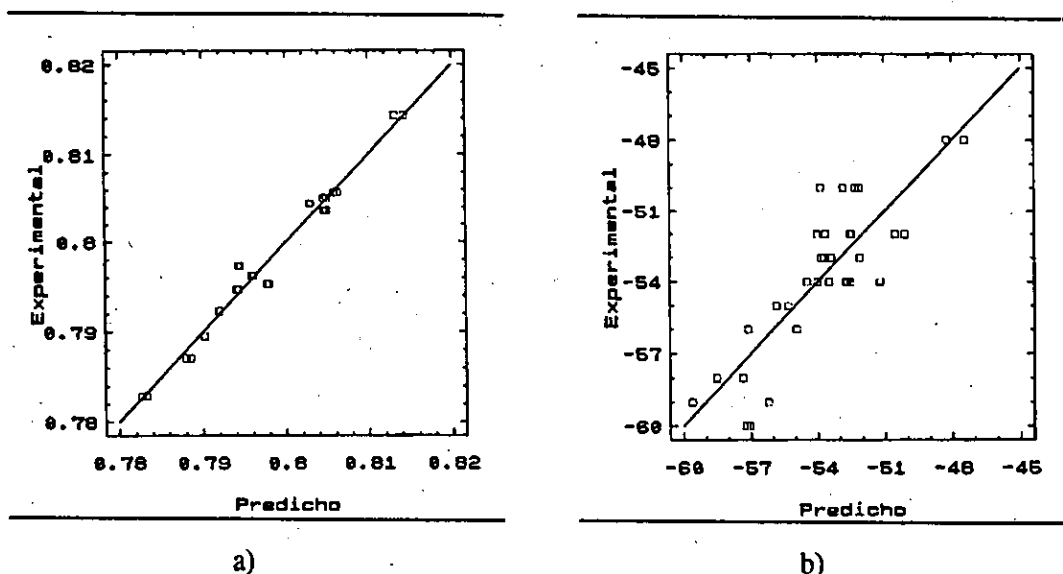


Figura 14: Ejemplos de las rectas de calibración mediante MLR stepwise (paso a paso)
(a) Densidad (b) Punto de cristalización

B.5.- PREDICCIONES MEDIANTE PCR

La Tabla XV presenta los resultados obtenidos al aplicar la técnica de PCR a la zona espectral de las características aromáticas (donde se consideran las absorbancias a los diez números de onda antes seleccionados).

Sin duda, lo que más sorprende es que los resultados obtenidos empleando PCR son sensiblemente peores a los alcanzados mediante MLR. De esta forma, y para estos estudios, no se verifica la aseveración tradicional de que PCR mejora las características de MLR.

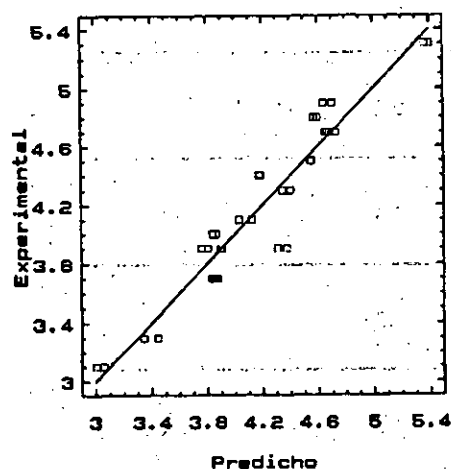
No se ha podido establecer una explicación para este fenómeno excepto que confirma el hecho de que PCR no es una técnica que extraiga la información adecuada para la regresión sino que busca la descripción del sistema, lo que presenta objetivos claramente diferentes.

La Figura 15 presenta dos ejemplos de gráficas del tipo valor predicho vs. valor real que permiten evaluar la bondad del ajuste (aunque no la capacidad predictiva).

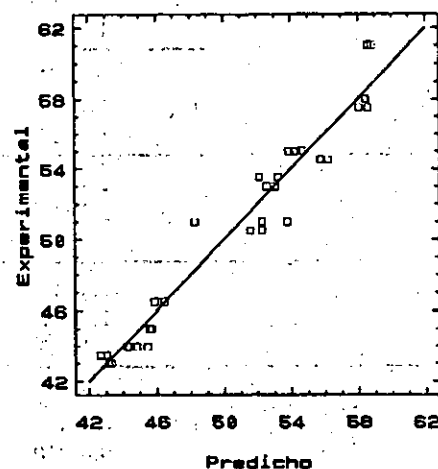
Los estudios de este tipo de gráficos, de los residuales o cualquier otro que se ha probado no permite identificar causas que expliquen la peor capacidad predictiva de PCR frente a MLR.

Tabla XV: Resumen de resultados empleando el método de PCR

Parámetro (unidad)	Todas variables					Stepwise (forward & backward)				
	SEP (n)	r		R		SEP (n)	r		R	
		Desv típica	Máx Dif	Desv típica	Máx Dif		Desv típica	Máx Dif	Desv típica	Máx Dif
Densidad (g cm ⁻³)	0.0046 (12) 0.0038 (11) 0.0033 (10)	0.0006	0.0025	0.0032	0.0081	0.0046 (12) 0.0037 (11) 0.0033 (10)	0.0006	0.0025	0.0032	0.0081
Punto cristal (°C)	6.4 (12) 5.3 (11) 4.5 (10)	0.4	1.6	0.6	2.3	6.4 (12) 5.3 (11) 4.5 (10)	0.4	1.7	0.6	2.2
Flash Point (°C)	5.8 (12) 4.0 (11) 2.8 (10)	0.4	1.4	3.4	7.7	5.4 (12) 3.7 (11) 2.8 (10)	0.4	1.4	3.4	8.0
Aromático (% v/v)	3.2 (12) 2.8 (11) 2.1 (10)	0.3	1.6	1.2	3.0	3.1 (12) 2.6 (11) 2.0 (10)	0.3	1.4	1.3	3.1
IBP (°C)	10.1 (12) 8.7 (11) 7.4 (10)	1.4	6.0	4.3	11.6	9.8 (12) 8.6 (11) 7.5 (10)	1.5	6.1	4.3	11.5
FBP (°C)	4.9 (12) 3.7 (11) 3.2 (10)	1.0	3.5	2.0	5.2	5.5 (12) 4.3 (11) 3.8 (10)	1.0	3.9	1.6	4.5
Viscos (cSt)	0.9 (12) 0.8 (11) 0.7 (10)	0.04	0.2	0.2	0.6	0.9 (12) 0.8 (11) 0.7 (10)	0.04	0.1	0.2	0.6



a)



b)

Figura 15: Ejemplos de las rectas de calibración mediante PCR. (a) Viscosidad (b) Flash Point

B.6.- PREDICCIONES MEDIANTE PLS

La Tabla XVI resume las capacidades predictivas de los modelos finales (tras depuración de muestras anómalas y selección del número de variables latentes más adecuado con fines predictivos). Dado el bajo número de muestras disponibles, se ha trabajado siempre con la técnica de cross-validación uno a uno. La Figura 17 recoge algunos ejemplos que muestran la ayuda prestada por cross-validación en la selección de las variables latentes.

Tabla XVI: Resumen de resultados empleando el método de PLS

Parámetro (unidad)	N° Variables latentes	SEP (n)	r		R	
			Desv típica	Máx Dif	Desv típica	Máx Dif
Densidad (g cm ⁻³)	2	0.0021 (12) 0.0017 (11) 0.0015 (10)	0.0000 ₆	0.0002	0.0003	0.0007
Punto cristal (°C)	3	1.6 (12) 1.4 (11) 1.2 (10)	0.07	0.2	0.3	0.7
Flash point (°C)	3	2.1 (12) 1.9 (11) 1.5 (10)	0.07	0.3	0.09	0.3
Aromaticos (% v/v)	3	2.3 (12) 1.7 (11) 1.5 (10)	0.04	0.1 ₆	0.2	0.5
		2.0 (12) 1.2 (11) 1.0 (10)				
IBP (°C)	3	2.7 (12) 1.9 (11) 1.7 (10)	0.11	0.4	0.6	1.4
FBP (°C)	3	2.0 (12) 1.4 (11) 1.1 (10)	0.06	0.2	0.9	1.9
Viscosidad (cSt)	3	0.2 (12) 0.1 ₁ (11) 0.0 ₉ (10)	0.00 ₉	0.03	0.04	0.09

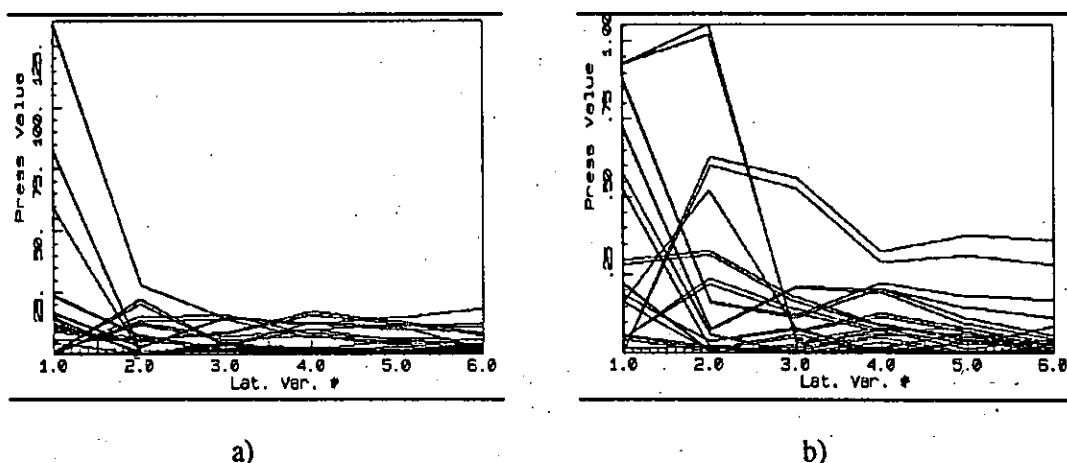


Figura 17: Ejemplos de inspección del número de variables latentes mediante cross-validación. (a) Flash Point (b) Viscosidad

Al comparar la Tabla XVI con las de los apartados anteriores destaca de modo especial la gran mejora en los parámetros de precisión (r y R) los cuales mejoran incluso en varios órdenes de magnitud, demostrando así que PLS debe ser el método de regresión multivariante de elección para tratar de minimizar la influencia del ruido espectral en las predicciones. La mejora se deja ver en todos los parámetros, pero sobre todo obsérvese la situación en el caso del porcentaje de aromáticos.

El estudio de los valores de precisión ha servido para seleccionar el modelo de tres variables latentes y no el de cuatro a pesar de que se mejoraría algo el SEP. Se prefiere el modelo con tres variables latentes ya que su comportamiento es francamente más estable.

Con respecto al porcentaje de aromáticos, debe señalarse que su predicción fue francamente complicada. De hecho, sorprende que los modelos stepwise de MLR presenten mejor SEP que los de PLS. La explicación que se ha dado es que los modelos MLR se ejecutan sobre datos de la zona espectral de las bandas de los grupos aromáticos y no incluyen más información del resto del espectro, donde existen características alifáticas y de otros tipos, que sí debe afrontar PLS.

La cuestión parece, pues, de selección del rango espectral de trabajo.

Similares problemas fueron encontrados por otros autores (KELLY y CALLIS, 1990; CASWELL et al, 1989) si bien empleando gasolinas en lugar de querosenos.

El problema principal radica en el propio método de ASTM (ASTM D1319, 1995) ya que contempla valores de r y R francamente pobres. El método se basa en medir longitudes de zonas coloreadas en diferentes tonalidades cuando un determinado indicador

se une a olefinas y aromáticos bajo ciertas condiciones experimentales. El error relativo de este ensayo (según valores de ASTM y aceptando un valor medio en las muestras de un 16%) es de 8% (para r) y de 17% (para R). Obviamente, estos valores son excesivos para introducir luego sus valores en los métodos de regresión multivariante. Ya en el Capítulo IX se discutió esta problemática y se dijo que el SEP atribuible a la propagación del error de las y , era mucho mayor que 0.33, algo que resulta ahora evidente.

Por este motivo, no ha sido posible desarrollar modelos cuyo SEP fuese inferior a 1.8 (% v/v) y empleando MLR, ya que así sólo se consideran las variables directamente relacionadas con las estructuras aromáticas. A pesar de ello, como los valores de SEP son inferiores a la reproducibilidad de ASTM, los modelos de calibración multivariante podrían ser empleados. En este caso, quizá sea más sensato emplear el modelo de MLR forward en lugar del PLS ya que así se gana exactitud sin perjudicar la precisión (que en este caso es suficiente).

En el caso de la densidad, una de las muestras predichas produce un fuerte aumento del SEP por lo que se ha decidido su eliminación (como también se había hecho en los modelos anteriores). Precisamente, para la densidad, la Figura 19 compara, a título de ejemplo, el comportamiento de los modelos obtenidos mediante MLR (círculos blancos) y PLS (puntos negros). Se observa (p.e., ver flechas) la situación tan diferente para ambas situaciones, el modelo de PLS es prácticamente insensible a las fluctuaciones del procedimiento seguido, situación beneficiosa desde el punto de vista del control de calidad industrial.

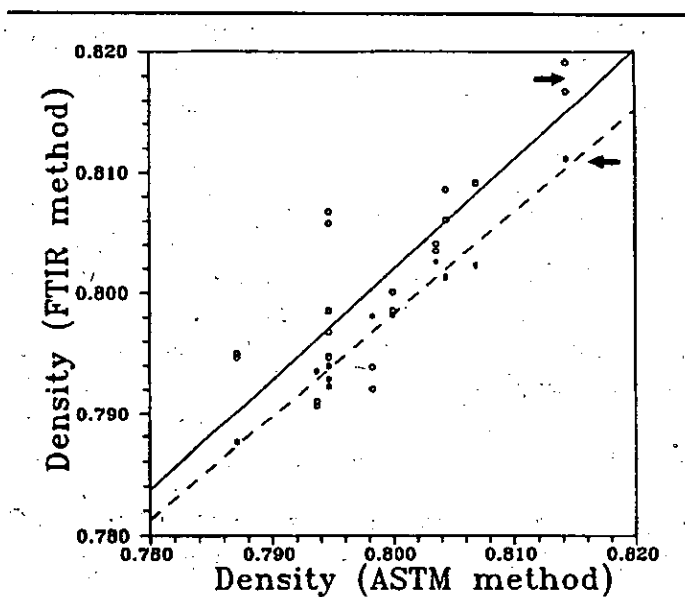


Figura 19: Diferencias en la precisión alcanzada por PLS y MLR (puntos negros, PLS; blancos, MLR)

Con respecto a los valores de precisión obtenidos usando los modelos de PLS, puede apreciarse que todos los modelos reducen drásticamente los valores dados por ASTM para r y R con la única excepción de la viscosidad; para la cual también el SEP es mayor que la reproducibilidad, lo que desaconseja su uso (aunque al eliminar una muestra anómala en la predicción, el SEP mejora mucho). Algo similar ocurre con la densidad.

No se ha encontrado causa definida que justifique la mala predicción al predecir viscosidad y densidad aunque lo más probable es que las medidas tradicionales mediante viscosímetros cinemáticos e hidrómetros sean tan precisas y exactas que sea muy difícil encontrar otra metodología alternativa. Nótese que los modelos de PLS están prediciendo con un error SEP del orden del 0.25%.

A pesar de ello, los modelos presentan un $SEP > R_{ASTM}$, por lo cual no se han considerado adecuados.

Otra problemática que no se ha conseguido esclarecer para la densidad es si debe establecerse algún tipo de corrección ya que los valores experimentales de densidad siempre se convierten a densidades a 15°C mediante las tablas adecuadas. Es posible que la regresión para la densidad deba ser establecida con los datos originales (de los que no se dispone) en lugar de con los transformados a 15°C. Téngase en cuenta que para la precisión de la densidad se permite sólo una fluctuación en la cuarta cifra decimal.

En cuanto al resto de parámetros, no se observan problemas y la metodología FT-MIR-PLS parece la idónea (excepto para el % de aromáticos, como ya se discutió). La Figura 20 ilustra el comportamiento de algunos modelos para las muestras de validación (se consideran todas las muestras y sus duplicados).

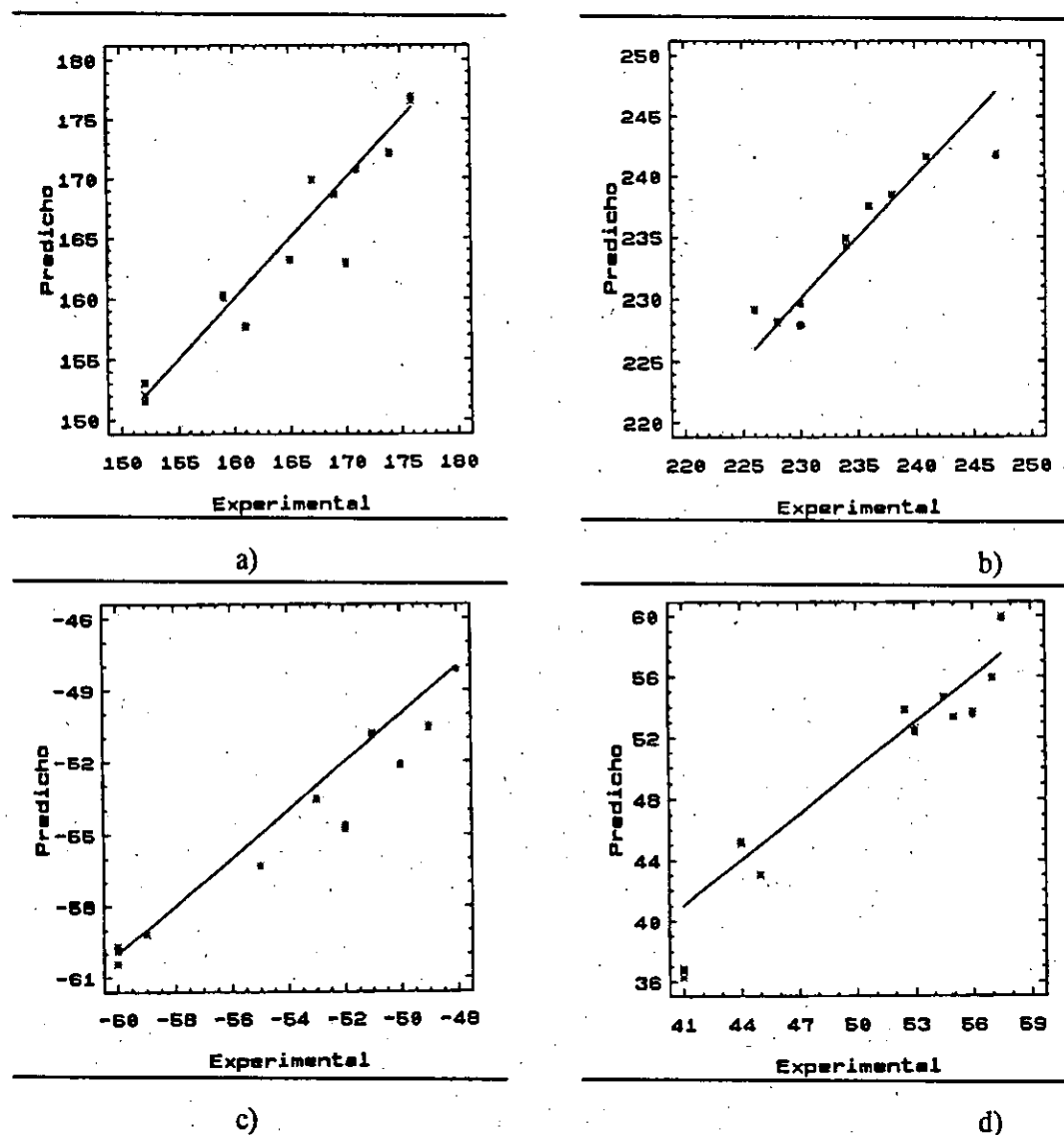


Figura 20: Ejemplos de capacidades predictivas, muestras de validación (duplicadas). Las bisectrices representan "predicción perfecta". a) IBP b) FBP c) Punto de Cristalización d) Flash Point

C.- CONCLUSIONES

De la Parte A:

A.1.- La Técnica de Rotaciones Procusteanas se ha demostrado como útil para determinar el menor subconjunto de variables que describen las características de un producto (queroseno, combustible de aviación). Se han seleccionado como variables más importantes para describir las características del queroseno:

- ▶ Destilación
- ▶ Punto de Cristalización
- ▶ Conductividad eléctrica
- ▶ Contenido en aromáticos (y olefinas)
- ▶ Contenido en Cu
- ▶ Características de Separación del Agua (WSIM)

Se pasa así de un conjunto de 26 ensayos iniciales a centrar la atención en tan sólo 10 parámetros (7 procedimientos analíticos).

A.2.- La validación realizada sobre un conjunto totalmente diferente de muestras conduce a resultados similares. Se encuentra coincidencia con otro trabajo publicado con anterioridad por otros autores.

A.3.- Como regla general en este tipo de estudios, debe introducirse el conocimiento químico que se tenga del sistema. Ello hace que el subconjunto de variables retenidas finalmente como más apropiadas para definir (potencialmente, controlar) la calidad del queroseno sean:

- ▶ Destilación
- ▶ Flash Point
- ▶ Punto de Cristalización
- ▶ Conductividad eléctrica
- ▶ Contenido en aromáticos (y olefinas)
- ▶ Contenido en Cu
- ▶ Características de Separación del Agua (WSIM)
- ▶ Opcionalmente pueden incluirse Punto de Humo y porcentaje de azufre

A.4.- La principal dificultad de la metodología expuesta al tratar este tipo de datos analíticos es la no existencia de grupos muestrales que permitan corroborar visualmente los resultados obtenidos en las diferentes etapas.

De la Parte B:

B.1.- La sistemática de análisis espectroscópico (FT-MIR) combinada con la regresión multivariante de tipo PLS permite la determinación satisfactoria de algunas propiedades físico-químicas del queroseno que son importantes para su control de calidad rutinario:

- ▶ Punto inicial de ebullición
- ▶ Punto final de ebullición
- ▶ Flash Point
- ▶ Punto de Cristalización

B.2.- La sistemática FT-MIR-MLR considerando la región aromática del espectro ($850-680\text{ cm}^{-1}$) es la más adecuada para determinar

- ▶ Contenido en aromáticos

B.3.- La densidad y viscosidad son parámetros para los cuales los métodos clásicos son muy exactos y precisos y en cuyos valores se exige mucha precisión. No se han logrado modelos satisfactorios empleando la regresión multivariante. Existe, además, el problema de averiguar si la regresión debe hacerse sobre datos originales (temperatura de trabajo y posterior conversión mediante tablas) o bien sobre los datos ya transformados.

B.4.- El estudio de la repetibilidad y reproducibilidad es útil para decidir la elección de un modelo de entre varios ya que aporta información acerca de su "estabilidad" predictiva ante pequeños fenómenos espectrales. En este sentido, la metodología FT-MIR-PLS alcanza valores de precisión que mejora incluso en varios órdenes de magnitud los estipulados por los métodos de referencia (ASTM / IP).

Conclusión general:

Los métodos multivariantes de control de calidad aplicados en este Capítulo abren perspectivas francamente interesantes para el control rutinario del producto tanto en sus etapas de producción como en cuanto a los análisis realizados en el laboratorio industrial. El hecho de que actualmente se estén desarrollando fibras ópticas para la zona media infrarroja hace augurar nuevas posibilidades de trabajo que enlazan directamente con las aquí planteadas.

D.- BIBLIOGRAFIA

ANDRADE, J.M.; PRADA, D.; MUNIATEGUI, S.; GOMEZ, B.; PAN, M.; (1993), *J. Chemometrics*, 7, 427-438

ANDRADE, J.M.; PRADA, D.; ALONSO, E.; LOPEZ, P.; MUNIATEGUI, S., DE LA FUENTE, P.; QUIJANO, M.A., (1994), *Anal. Chim. Acta*, 292, 253-261

ASTM D 86, (1995), Test Method for Distillation of Petroleum Products, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.01

ASTM D 130, (1995), Test Method for Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.01

ASTM D 381, (1995), Test Method for Existent Gum in Fuels by Jet Evaporation, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.01

ASTM D 445, (1995), Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity), Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.01

ASTM D 611, (1995), Test Methods for Determination of the Aniline Point in Petroleum Products, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.01

ASTM D 1094, (1995), Test Method for Water Reaction of Aviation Fuels, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.01

ASTM D 1298, (1995), Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.01

ASTM D 1319, (1995), Test Method for Hydrocarbon Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.01

ASTM D 1655, (1995), Standard Specification for Aviation Turbine Fuels, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.01

ASTM D 2386, (1995), Test Method for Freezing Point of Aviation Fuels, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.02

ASTM D 2624, (1995), Test Methods for Electrical Conductivity of Aviation and Distillate Fuels Containing a Static Dissipator Additive, Annual Book of ASTM

Standards, Vol. 05.02

ASTM D 3241, (1995), Test Method for Thermal Oxidation Stability of Aviation Turbine Fuels (JFTOT Procedure), Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.02

ASTM D 3242, (1995), Test Method for Acidity in Aviation Turbine Fuels, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.02

ASTM D 3699, (1995), Standard Specification for kerosine, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.03

ASTM D 3948, (1995), Test Methods for Determining Water Separation Characteristics of Aviation Turbine Fuels by Portable Separometer, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.03

ASTM D 4294, (1995), Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Nondispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.03

BALLESTEROS, E.; GALLEG0, M.; VALCARCEL, M.; MAIER, E., (1992), *Química Analítica*, 11 (2), 147-154

CARLOSENA, A.; ANDRADE, J.M.; KUBISTA, M.; PRADA, D.; (1995), *Anal. Chem.*, 67, 2373-2378

CASWELL, K.A.; GLASS, J.E.; SWANN, M.; DORN, H.C.; (1989), *Anal. Chem.*, 61, 206-211

DE LA GUARDIA, M.; GALLIGNANI, M.; GARRIGUES, S., (1993), *Anal. Chim. Acta*, 282, 543-550

DEANE, J.M.; MACFIE, H.J.H.; (1989), *J. Chemometrics*, 3, 477-491

DERD 2494, (1994), Specifications for Turbine Fuel, Aviation Kerosine Type, Jet A-1 (NATO Code, F-35), British Ministry of Defence

DYROFF, G.V.; (1989), *Manual on Significance of Test Petroleum Products*, 5th. edit., ASTM Manual Series, MNL1, ASTM Headquarters, (Philadelphia, USA)

GALLIGNANI, M.; GARRIGUES, S.; DE LA GUARDIA, M., (1993), *Anal. Chim. Acta*, 274, 267-274

GALLIGNANI, M.; GARRIGUES, S.; DE LA GUARDIA, M., (1994), *Analyst*, 119, 653-657

GARNER, F.C.; STAPANIAN, M.A.; FITZGERALD, K.E.; (1991), *J. Chemometrics*, 5, 241-248

IP 30, Doctor Test, British Institute of Petroleum

IP 57, Smoke Point, British Institute of Petroleum

IP 170, (1995), Flash Point by the Abel Closed Cup, British Institute of Petroleum

IP 225, Copper Content of Aviation Turbine Fuel, British Institute of Petroleum

IP 227, Silver Corrosion of Aviation Turbine Fuel, British Institute of Petroleum

KELLY, J.J.; CALLIS, J.B., (1990), *Anal. Chem.*, 62, 1444-1451

KRZANOWSKI, W.J.; (1987a), *Biometrics*, 43, 575-584

KRZANOWSKI, W.J.; (1987b), *Appl. Stat.*, 36, 22-33

MILLER, J.C.; MILLER, J.N.; (1993), *Estadística para la Química Analítica*, 2ª edic., Edit. Addison-Wesley Iberoamericana

SCARPONI, G.; MORET, I.; CAPODAGLIO, G.; ROMANAZZI, M.; (1990), *J. Chemometrics*, 4, 217-225

STAPANIAN, M.A.; GARNER, F.C.; FITZGERALD, K.E.; FLATMAN, G.T.; NOCERINO, J.M.; (1993), *J. Chemometrics*, 7, 165-176

SUTTER, J.M.; KALIVAS, J.H.; LANG, P.M.; (1992), *J. Chemometrics*, 6, 217-225

ZHENG-LIANG, Z.; RIOS, A.; VALCARCEL, M., (1994), 13, 121-125

XII.- CONCLUSIONES GENERALES

CONCLUSIONES GENERALES

- 1.- Se ha aportado una visión conjunta de las dos ramas cruciales de todo Sistema de Aseguramiento de la Calidad:
 - ▶ Garantía de Calidad (Aseguramiento de Calidad)
 - ▶ Control de Calidad
- 2.- Se ha analizado la problemática de los Sistemas de Aseguramiento de Calidad haciendo especial hincapié en su evolución como necesidad social y, consecuentemente, industrial. Se estudiaron las demandas que impone la Calidad Industrial a las empresas.
- 3.- El Laboratorio Analítico es un garante esencial de la Calidad y, por tanto, se han extendido a él las consideraciones de las guías internacionales acerca de los Sistemas de Calidad. Se han desarrollado las secciones de aplicación directa y se han propuesto diversas soluciones a problemas habituales que aparecen en la puesta a punto de los programas de Garantía de Calidad.
- 4.- Los sistemas informatizados de gestión del laboratorio (LIMS) se constituyen en una gran ayuda (a veces, indispensable) en todo Sistema de Calidad del laboratorio pero hay que implementar soluciones particulares en temas de captura automática de resultados y personalización del software. Es necesario enfatizar la validación global de sistemas. Se han discutido aproximaciones a ambas temáticas y se ha presentado un ejemplo de evaluación estructurada de un proyecto de automatización.
- 5.- Como premisa esencial para alcanzar el éxito en la Calidad del laboratorio analítico debe insistirse en la motivación, formación e implicación de todos los trabajadores. Esto implica un cambio radical en la concepción de la Dirección y Gestión de toda la cadena jerárquica. También en las prioridades que ésta tiene tradicionalmente (p.e., prestar mayor atención a la Seguridad e Higiene en el laboratorio).
- 6.- Se ha demostrado que los estudios de Diseño Experimental son de gran ayuda en el Control de Calidad. Especialmente, los diseños de Plackett-Burman permiten la estructuración del Control de Calidad de un equipo analítico.
- 7.- Se presenta un estudio que revela como en ausencia de Materiales de Referencia, éstos pueden suplirse con ensayos interlaboratorio (aconsejables en cualquier caso) que descubren pautas de interés en los laboratorios que se dedican a un campo analítico en particular.

8.- Se ha establecido una vía alternativa al control de calidad tradicional del queroseno basada en el análisis multivariante. El camino ha sido:

- 1.- Selección del subconjunto de variables esenciales para determinar la calidad de un queroseno, mediante Rotaciones de Procrustes.
- 2.- Validación mediante datos históricos.
- 3.- Medida alternativa de diversas variables de interés mediante espectroscopía infrarroja y calibraciones multivariantes.

9.- La determinación alternativa de los dos parámetros de calidad fundamental de las gasolinas, RON y MON, para uso rutinario se ha llevado a cabo mediante espectroscopía infrarroja y regresión, mediante la técnica de PLS. Los resultados asociados son satisfactorios y su error promedio se sitúa claramente por debajo de la reproducibilidad establecida por ASTM para los métodos clásicos.

*XIII.- CURRICULUM VITAE RELACIONADO CON LA MEMORIA DE
TESIS DOCTORAL*

CURRICULUM VITAE RELACIONADO CON LA MEMORIA

En la siguiente relación se exponen las Menciones, Publicaciones y Congresos relacionados directamente con las actividades del Autor de esta Memoria en cuanto a los temas de

- ▶ *Garantía de Calidad y Control de Calidad*
- ▶ *Selección de variables y modelización mediante Rotaciones de Proustes*

1.- RELACION DE ARTICULOS PUBLICADOS

- ▶ Andrade, J.M.; Prada, D.; Muniategui, S.; Gómez, B.; Pan, M.
"ASEGURAMIENTO DE CALIDAD ANTE LAS NUEVAS TENDENCIAS EN EL LABORATORIO ANALITICO INDUSTRIAL. ROBOTICA Y AUTOMATIZACION".
QUIMICA ANALITICA. Vol 11, N° 3, 1992. pp 275-291
- ▶ Andrade, J.M.; Prada, D.; Muniategui, S.; Gómez, B.; Pan, M.
"EVALUACION DEL LABORATORIO INDUSTRIAL EN AUSENCIA DE MATERIALES DE REFERENCIA. DETERMINACION DE PUNTOS DE CRISTALIZACION EN KEROSENO."
QUIMICA ANALITICA. Vol. 11 N°3. 1992. pp 181-193
- ▶ Andrade, J. M.; Prada, D.; Muniategui, S.; Fernández, E.
"INFORMATION MANAGEMENT IN ACTUAL FOOD INDUSTRIAL ANALYTICAL LABORATORY".
ACTAS DEL II CONGRESO INTERNACIONAL DE QUIMICA DE LA ANQUE, CIENCIA Y TECNOLOGIA DE LOS ALIMENTOS. Vol II, pp. 419-426.
Burgos (España), 21 al 23 Octubre de 1992.
- ▶ J. M. Andrade, D. Prada, S. Muniategui, E. Alonso.
"ETAPAS PRINCIPALES EN LA INSTAURACION DE UN SISTEMA DE ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD EN UN LABORATORIO INDUSTRIAL".
ACTAS DEL II CONGRESO INTERNACIONAL DE QUIMICA DE LA ANQUE, CIENCIA Y TECNOLOGIA DE LOS ALIMENTOS. Vol II, pp. 427-432.
Burgos (España), 21 al 23 Octubre de 1992.

- ▶ Andrade, J.M.; Prada, D.; Muniategui, S.; López, P.; Alonso, E.; Fernández, E.
"BASES ESTADISTICAS APLICADAS A LA QUIMICA ANALITICA. CONTROL DE LA CALIDAD".
ANUARIO LATINOAMERICANO DE EDUCACION QUIMICA. Año V, N° V (Vol I), 1992, pp. 1-8.
- ▶ Andrade, J.M.; Prada, D.; Muniategui, S.; Gómez, B.; Pan, M.
"PLACKETT-BURMAN FACTORIAL DESIGNS APPLIED TO LABORATORY QUALITY ASSURANCE (FLASH POINT TEST EXAMPLE). ONE WAY TO OPTIMIZE LABORATORY RESOURCES".
FUEL. Vol 72, 1993, pp 251-255.
- ▶ Andrade, J.M.; Prada, D.; Muniategui, S.; Gómez, B.; Pan, M.
"A LABORATORY INFORMATION MANAGEMENT SYSTEM IN A PETROCHEMICAL COMPANY: AN EFFECTIVE INFORMATION SOLUTION".
CHEMOMETRICS AND INTELLIGENT LABORATORY SYSTEMS: LABORATORY INFORMATION MANAGEMENT. 21, 1993, pp. 35-49.
- ▶ Andrade, J.M.; Prada, D.; Muniategui, S.; Gómez, B.; Pan, M.
"MULTIVARIATE SELECTION OF VARIABLES IN INDUSTRIAL QUALITY CONTROL: OPTIMIZING AVIATION TURBINE FUEL FINAL CONTROL".
JOURNAL OF CHEMOMETRICS. Vol. 7. 1993. pp 427-438
- ▶ Andrade, J.M.; D. Prada; S. Muniategui.
"ESPAÑA: NECESIDAD IMPERIOSA DEL CONTROL DE CALIDAD."
QUIMICA E INDUSTRIA. Julio-Agosto, 1993, pp. 19-22.
- ▶ Andrade, J.M.; Prada, D.; Muniategui, S.; Fernández, E.
"DETERMINACION DE AZUFRE EN PRODUCTOS PETROLIFEROS POR FLUORESCENCIA NO DISPERSIVA DE RAYOS-X. PUESTA A PUNTO EN UN LABORATORIO INDUSTRIAL".
ANUARIO LATINOAMERICANO DE EDUCACION QUIMICA. Año VI, N° VI, 1993, pp. 31-41.
- ▶ Andrade, J.M.; Prada, D.; Muniategui, S.; Gómez, B.; Pan, M.
"QUALITY ASSURANCE AND NEW TRENDS IN THE INDUSTRIAL LABORATORIES. (I). LIMS GENERAL IDEAS".
AFINIDAD. Tomo LI, Enero-Febrero 1994, N° 449, pp 59-62

- ▶ Andrade, J.M.; Prada, D.; Muniategui, S.; Gómez, B.; Pan, M.
"QUALITY ASSURANCE AND NEW TRENDS IN THE INDUSTRIAL LABORATORIES. (II). LIMS IMPLEMENTATION".
AFINIDAD. Tomo LI, Abril 1994, N° 450, 143-146

- ▶ Andrade, J.M.; Prada, D.; Muniategui, S.; Gómez, B.; Rico, J.; Firpo, G.
"A PRACTICAL APPROACH TO AN AUDIT SCHEME FOR A LIMS IN LABORATORIES INVOLVED IN QUALITY ASSURANCE SYSTEMS ACCORDING WITH ISO GUIDES".
CHEMOMETRICS AND INTELLIGENT LABORATORY SYSTEMS: LABORATORY INFORMATION MANAGEMENT. 26, 1994, 13-26.

- ▶ Andrade, J.M.; Prada, D.; Muniategui, S.; Alonso, E.; López, P.; De la Fuente, P.; Quijano, M.A.
"SELECTION OF ANALYTICAL VARIABLES TO OPTIMIZE LABORATORY EFFORTS IN FUTURE GROUNDWATER STUDIES".
ANALYTICA CHIMICA ACTA, 292, 1994, 253-261

- ▶ Andrade, J.M.; Muniategui, S.; López, P.; Prada, D.
"COSTS, LABORATORY SAFETY, PRODUCTIVITY AND FASTER TESTING METHODS IN CHEMICAL INDUSTRY LABORATORIES"
THE ANALYST, 120, 1994, 249-253

- ▶ Andrade, J.M.; Fernández, E.; Muniategui, S.; Prada, D.
"METAMORFOSIS EN LA DIRECCION Y MOTIVACION DEL PERSONAL DE LOS LABORATORIOS ANTE LOS SISTEMAS DE CALIDAD"
Aceptado para su publicación definitiva en ANUARIO LATINOAMERICANO DE EDUCACION QUIMICA. Año V, N° V, 1994

- ▶ Carlosena, A.; Andrade, J.M.; Kubista, M.; Prada, D.
"PROCRUSTES ROTATION AS A WAY TO COMPARE DIFFERENT SAMPLING SEASONS IN SOILS"
ANALYTICAL CHEMISTRY, 67, 1995, 2373-2378

- ▶ Garrigues, S.; Andrade, J.M.; De la Guardia, M.; Prada, D.
"MULTIVARIATE CALIBRATIONS IN FT-IR FOR PREDICTION OF KEROSENE PROPERTIES"
Aceptado para su publicación definitiva en ANALYTICA CHIMICA ACTA, 1995

- ▶ Andrade, J.M.; Prada, D.; Muniategui, S.
"MANUAL OR AUTOMATIC METHODS FOR GRAVITY DETERMINATIONS IN HEAVY PETROLEUM DISTILLATES? AN EXAMPLE WHERE AUTOMATION WAS NOT JUSTIFIED"
Aceptado para su publicación definitiva en CHEMOMETRICS AND INTELLIGENT LABORATORY SYSTEMS: LABORATORY AUTOMATION INFORMATION MANAGEMENT, 1995
- ▶ Andrade, J.M.; McDowall, R.D.
"MANAGEMENT ATTITUDES IN LABORATORY AUTOMATION PROJECTS AND QUALITY ASSURANCE PROGRAMMES"
Aceptado para su publicación definitiva en CHEMOMETRICS AND INTELLIGENT LABORATORY SYSTEMS: LABORATORY AUTOMATION INFORMATION MANAGEMENT, 1995
- ▶ Andrade, J.M.; Muniategui, S.; Prada, D.
"PREDICTION OF CLEAN OCTANE NUMBERS IN CATALYTIC REFORMED NAPHTAS USING FT-MIR AND PLS"
Remitido a CHEMOMETRICS AND INTELLIGENT LABORATORY SYSTEMS: LABORATORY AUTOMATION INFORMATION MANAGEMENT, 1995

2.- PRESENTACIONES EN CONGRESOS

- ▶ J. M. Andrade, D. Prada, S. Muniategui, E. Fernández.
"INFORMATION MANAGEMENT IN ACTUAL FOOD INDUSTRIAL ANALYTICAL LABORATORY".
Ponencia Oral Presentada en el "II CONGRESO INTERNACIONAL DE QUIMICA DE LA ANQUE, CIENCIA Y TECNOLOGIA DE LOS ALIMENTOS".
Burgos (España), 21 al 23 Octubre de 1992.
- ▶ J. M. Andrade, D. Prada, S. Muniategui, E. Alonso.
"MAJOR STEPS IN INDUSTRIAL LABORATORIES QUALITY ASSURANCE IMPLEMENTATION".
Ponencia Panel Presentada en el "II CONGRESO INTERNACIONAL DE QUIMICA DE LA ANQUE, CIENCIA Y TECNOLOGIA DE LOS ALIMENTOS".
Burgos (España), 21 al 23 Octubre de 1992.

- ▶ P. Mahía, D. Prada, J. M. Andrade, S. Muniategui.
"CHEMOMETRIC STUDY OF METALIC ELEMENTS IN SPANISH CHEESES"
Ponencia Oral Presentada en el "II CONGRESO INTERNACIONAL DE QUIMICA DE LA ANQUE, CIENCIA Y TECNOLOGIA DE LOS ALIMENTOS".
Burgos (España), 21 al 23 Octubre de 1992.

- ▶ J. M. Andrade, D. Prada, S. Muniategui.
"IMPLEMENTACION DUN SISTEMA AUTOMATICO DE ANALISE NO SISTEMA DE ASEGURAMENTO DA CALIDADE. PONTO DA INFLAMACION DE COMBUSTIBLES LIQUIDOS DO PETROLEO".
Ponencia Oral Presentada en el "VI ENCONTRO LUSO-GALEGO DE QUIMICA: QUIMICA E INDUSTRIA".
Mahia (Portugal), 26 al 28 Noviembre de 1992.

- ▶ J. M. Andrade, D. Prada, S. Muniategui.
"APLICACION AO COMBUSTIBLE DA AVIACION DA TECNICA DE YODEN PARA A AVALIACION DA EXACTITUDE DUN LABORATORIO ANALITICO PETROQUIMICO".
Ponencia Oral Presentada en el "VI ENCONTRO LUSO-GALEGO DE QUIMICA: QUIMICA E INDUSTRIA".
Mahia (Portugal), 26 al 28 Noviembre de 1992.

- ▶ Prada, D.; J.M. Andrade; S. Muniategui; Fernández, E.
"MULTIVARIATE ANALYSIS FOR AVIATION TURBINE FUEL QUALITY CONTROL"
Ponencia Panel Presentada en el "XXVIII COLLOQUIUM SPECTROSCOPICUM INTERNATIONALE".
York (Reino Unido), 29 de Julio al 4 de Julio de 1993.

- ▶ Andrade, J.M.; Alonso, E.; Prada, D.; Muniategui, S.
"NUEVAS TENDENCIAS DEL MANAGEMENT EN LABORATORIOS IMPLICADOS EN SISTEMAS DE CALIDAD"
Ponencia Panel Presentada en la "REUNION EUROPEA DE ALIMENTACION, CALIDAD Y SALUD EN EL AÑO 2000".
Madrid (España), 4 al 5 de Febrero de 1994

- ▶ Andrade, J.M.; Fernández, E.; Muniategui, S.; Prada, D.
"USING SPECTROSCOPY (MEDIUM-FTIR) AND CHEMOMETRICS TO IMPROVE GASOLINE QUALITY CONTROL"
Ponencia Panel Presentada en la "13th INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL EDUCATION"; CHEMISTRY: THE KEY TO THE FUTURE.
Puerto Rico (USA), 8 al 12 de Agosto de 1994

- ▶ Andrade, J.M.; Fernández, E.; Muniategui, S.; Prada, D.
"LOOKING FOR COSTS REDUCTION IN AVIATION JET FUEL QUALITY CONTROL. AN EXAMPLE OF UNIVERSITY-INDUSTRY RELATIONSHIPS"
Ponencia Panel Presentada en la "13th INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL EDUCATION"; CHEMISTRY: THE KEY TO THE FUTURE.
Puerto Rico (USA), 8 al 12 de Agosto de 1994

- ▶ Andrade, J.M.; Prada, D.; Muniategui, S.
"PREDICCIÓN DE LOS INDICES RON y MON DE GASOLINAS TIPO FCC MEDIANTE ESPECTROSCOPIA FTIR (Zona Media) Y PLS"
Ponencia Panel Presentada en las "7^{as} Jornadas Instrumentales de Análisis Instrumental"
Madrid (España), 3 al 6 de Abril de 1995

- ▶ Prada, D.; Andrade, J.M.; Muniategui, S.; Fernández, E.
"PREDICTION OF GASOLINE OCTANE NUMBERS USING FT-MIR AND PLS. SAMPLES FROM CATALYTIC REFORMING PROCESSES"
Ponencia Panel Presentada en las "4th International Chemometrics Conference of the Czech Chemical Society"
Pardubice (República Checa), 3 al 7 de Julio de 1995

- ▶ Prada, D.; Carlosena, A.; Andrade, J.M.; Kubista, M.; Fernández, E.; López, P.
"COMPARISON OF DIFFERENT SAMPLING SEASONS IN SOILS USING PROCRUSTES ROTATION"
Ponencia Panel Presentada en las "4th International Chemometrics Conference of the Czech Chemical Society"
Pardubice (República Checa), 3 al 7 de Julio de 1995

- ▶ Andrade, J.M.; Prada, D.; Muniategui, S.; López, P.
"PREDICTION OF FCC GASOLINE OCTANE NUMBERS USING FT-MIR and PLS"
Ponencia Panel Presentada en el "XXIX Colloquium Spectroscopicum Internationale"
Leipzig (Alemania), 27 de Agosto al 1 de Septiembre de 1995

- ▶ Fernández, E.; Andrade, J.M.; Carlosena, A.; López, P.; Cascarini, L.; Prada, D.
"LOOKING FOR COMMON AREAS OF INTEREST BETWEEN ACADEMIA AND INDUSTRY; ONE EXAMPLE OF INTER-RELATIONSHIP IN SPAIN"
Ponencia Panel Presentada en el Congreso Internacional "Industry Education Initiatives in Chemistry; Partners in Chemical Education"
York (Reino Unido), 29 de Agosto al 2 de Septiembre de 1995

- Fernández, E.; Andrade, J.M.; Carlosena, A.; Muniategui, S.; Cascarini, L., Prada, D.

"WHAT INDUSTRIAL TOPICS ARE NOT CURRENTLY LEARNT IN UNIVERSITIES?"

Ponencia Panel Presentada en el Congreso Internacional "Industry Education Initiatives in Chemistry; Partners in Chemical Education"

York (Reino Unido), 29 de Agosto al 2 de Septiembre de 1995

- Garigues, S.; Andrade, J.M.; De la Guardia, M.; Prada, D.

"MULTIVARIATE CALIBRATIONS IN FT-IR FOR PREDICTION OF KEROSENE PROPERTIES"

Ponencia Panel presentada en el "First Mediterranean Basin Conference on Analytical Chemistry"

Córdoba (España), 5 al 10 de Noviembre de 1995

3.- PREMIOS RECIBIDOS

Fruto de los trabajos desarrollados se han recibido los siguientes galardones:

VIII PREMIO DE INVESTIGACION CIENTIFICA INGENIERO COMERMA

Ferrol, 4 Enero de 1993.

Convocado por el Excmo. Ayuntamiento de Ferrol (Provincia de A Coruña).

En el apartado de "*Trabajos Escritos*"; Trabajo Titulado "**ANALISIS MEDIOAMBIENTAL DE AGUAS DE LAS CUENCAS DEL MANDEO, MENDO Y MERO**".

***PREMIO CIENTIFICO LUSO-GALEGO DE QUIMICA 1994
PARA JOVENES INVESTIGADORES***

Porto (Portugal), 15 de Noviembre de 1994

Convocado por la Sociedad Portuguesa de Química, Delegação do Porto y el
Ilmo. Colegio Oficial de Químicos de Galicia

***SEGUNDO PREMIO INTERNACIONAL DE JOVENES QUIMIOMETRAS
"SECOND PRIZE OF THE YOUNG CHEMOMETRICIAN AWARD"***

Pardubice (República Checa), 5 de Julio de 1994

Convocado por la Asociación Checa de Quimiometría (Czech Chemometrics Society) and
Trilobyte Ltd. Premio otorgado por el *International Committee del 4th. International
Chemometrics Conference (July 3-7, 1995).*

En A Coruña a 1 de Septiembre de 1995

UNIVERSIDADE DA CORUÑA
Servicio de Bibliotecas



1700690050